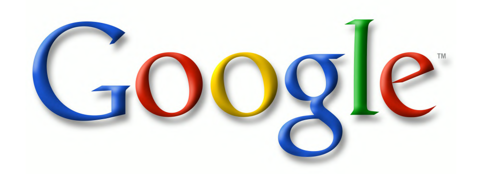
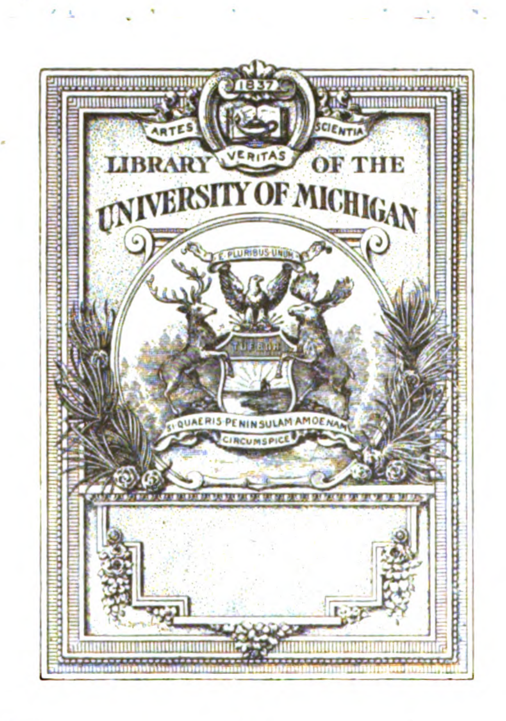



1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie
Photophysik und Photochemie.

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

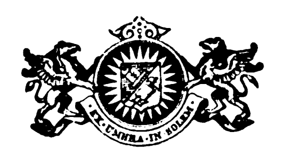
H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

BAND XI.

Mit drei Tafeln.



Leipzig, 1913.
Verlag von Johann Ambrosius Barth.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt des XI. Bandes.

(April 1912—Februar 1913.)

Originalarbeiten.

Bücherbesprechungen.

Namen- und Sachregister.

Bücherbesprechungen sind durch * bezeichnet.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XI. Band. 1912. Heft 1.

Wellenlängen-Normalen aus dem Bogenspektrum des Eisens im internationalen System.

I. Teil von λ 4282 bis 5324.

Von

F. Goos.

Nach den Beschlüssen der internationalen Union für Sonnenforschung[1]) sollen im Anschluß an die internationalen Normalen zweiter Ordnung[2]) im Bogenspektrum des Eisens Normalen dritter Ordnung in Abständen von 5—10 Å.-E. durch Interpolation mit Gittern bestimmt werden. Obgleich es zur Erlangung möglichster Genauigkeit wünschenswert erscheint, nur größte und beste Konkavgitter hierfür zu verwenden, habe ich mich in Anbetracht der Notwendigkeit, daß diese Arbeit von möglichst vielen verschiedenen Beobachtern und in verschiedener Weise ausgeführt wird, entschlossen, die Aufgabe ebenfalls in Angriff zu nehmen, trotzdem mir nur ein verhältnismäßig kleines Plangitter zur Verfügung stand.

1. Der Aufnahme-Apparat.

Durch die Freundlichkeit von Herrn Prof. Ames, dem ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte, erhielt ich ein sehr schönes Rowlandsches Plangitter von 2″ Breite mit 7000 Linien pro Zoll zur Verfügung gestellt. Das Gitter wurde in der Littrowschen Art, in Auto-Kollimation, aufgestellt. Es gibt in der fünften und sechsten Ordnung gute und helle Bilder. Das Objektiv, von Hilger gebaut, ist zweilinsig, verkittet und so achromatisiert, daß die Farbenkurve von λ 4200 bis 8000 annähernd eine gerade Linie ist; die Brennweite wächst von 194 cm für violettes Licht, bis 197 cm für rotes Licht. Die Krümmungsradien der Vorder- und Hinterfläche des Objektivs sind so gewählt, daß die Spiegelbilder des leuchtenden Spaltes an diesen Flächen beide reell sind, und etwa in der Mitte zwischen Spalt und Objektiv liegen. Sie können, durch geringes Vornüberneigen des Objektivs, das eine nach oben, das andere nach unten gerückt

werden, so daß ihr Schein die photographische Platte, die bis auf einen schmalen Spalt nach dem Objektiv hin verdeckt ist, nicht mehr treffen kann. Mit diesem Objektiv beträgt die Dispersion in der sechsten Ordnung etwa 0,36 mm pro A.-E.

Der Spalt liegt 12 cm über der Mitte des Kassettenhalters; die Träger für Spalt-Kassette, Objektiv und Gitter sind aus Mahagoniholz gefertigt und ruhen auf zwei starken Messingrohren; der ganze Apparat ist von einem langen, schmalen, lichtdichten Holzkasten umgeben, wodurch ohne Schwierigkeit etwa $^1/_2$ Stunde lang die Temperatur innerhalb des Kastens auf ein bis zwei Zehntel Grad konstant gehalten werden kann.

Der Eisenbogen brannte zwischen zwei Stäben aus gewöhnlichem Eisen von 8—9 mm Durchmesser, mit 6—7 Ampere bei 110 und teilweise bei 220 Volt Spannung; er wurde durch einen Kondensor auf den Spalt projiziert derart, daß immer nur der mittlere Teil des Bogens benutzt wurde, und das Gitter ganz gleichmäßig beleuchtet war.

2. Die Aufnahmen.

Da die Spektren der sechsten Ordnung für die Aufnahmen benutzt wurden, so mußten immer zwei Lichtfilter angewendet werden, um die höheren und die niedrigeren Ordnungen abzublenden; hierfür dienten mir in vorzüglicher Weise die Gelatinefolien von Wratten & Wainwright. Als photographische Platten benutzte ich im violetten und blauen Teil des Spektrums gewöhnliche Momentplatten verschiedener Herkunft, für die weniger brechbaren Teile dagegen panchromatische Platten der genannten Firma. Die Expositionszeiten betrugen bei $\lambda = 4200$ etwa $^1/_2$ Minute, bei λ 4500 1 Min., bei λ 4800 2 Min., bei λ 5100 $3\,^1/_2$ Min., bei λ 5400 5 Min.; die Spaltweite war durchgehends $^1/_{50}$ mm; die Neigung der Platte gegen die Normale betrug zwischen 8^0 und 5^0. Das eine Spektrum sechster Ordnung, das für die ersten Aufnahmen benutzt wurde, zeigte gute Linien mit einem feinen scharfen Kern in der Mitte, auf den sich im Meßmikroskop sehr sicher einstellen ließ. Die auflösende Kraft war derart, daß im violetten Teil noch 0,10 A. zu trennen war. Das brauchbare Gesichtsfeld betrug ungefähr 7 cm = 200 A.-E. Ich habe aber bald das andere Spektrum sechster Ordnung vorgezogen, welches etwas breitere, aber ganz gleichmäßig dicke Linien zeigte; die trennende Kraft war etwas geringer — nur 0,13 A. im violetten Teil —, der Bereich, in dem die Linien noch

genügend scharf abgebildet waren, war hier jedoch bedeutend größer, etwa 10 cm = 280 Å.-E., so daß durchschnittlich 10 bis 11 Eisennormalen zweiter Ordnung auf einer Platte vorhanden waren, was für die Ausgleichung der Normalen untereinander von größter Bedeutung ist. Die auffallende Verschiedenheit der Spaltbilder der beiden sechsten Ordnungen rechts und links, die sich übrigens auch in den niedrigeren Ordnungen rechts und links zeigte, findet wohl ihre Erklärung in einer besonderen unsymmetrischen Gestalt der Gitterfurchen.

Da jede Spektralgegend etwa 7—8 mal aufgenommen werden sollte, so sind die Aufnahmen so gemacht, daß die Wellenlängen in den Mitten der Platten gleichmäßig um etwa 35 Å.-E. fortschreiten. Auf diese Weise kommt jede Linie an 7—8 verschiedenen Stellen der verschiedenen Platten zur Abbildung und es rückt also auch jede Standardlinie allmählich von dem einen Ende über die Mitte der Platte zum anderen Ende hin, wodurch bei der späteren Berechnung der Wellenlängen eine sichere Ausgleichung erzielt wird.

Für die Ermittelung der Wellenlängen von λ 4282—5324 wurden 37 Platten aufgenommen und zwischen folgenden Grenzen (Normalen zweiter Ordnung) ausgemessen.

Platte	von λ	bis λ	Platte	von λ	bis λ
1	4148	4353	20	4737	5002
2	4148	4376	21	4754	5012
3	4191	4376	22	4790	5050
4	4191	4427	23	4824	5083
5	4234	4467	24	4860	5127
6	4282	4467	25	4903	5167
7	4282	4531	26	4919	5192
8	4315	4495	27	4966	5233
9	4353	4531	28	5002	5267
10	4427	4593	29	5050	5302
11	4427	4647	30	5083	5324
12	4467	4707	31	5110	5371
13	4467	4737	32	5167	5406
14	4531	4790	33	5167	5435
15	4548	4790	34	5192	5435
16	4593	4860	35	5233	5498
17	4603	4878	36	5267	5507
18	4647	4919	37	5302	5570
19	4691	4966			

3. Die Messungen und die Ermittelung der Wellenlängen.

Die Messungen wurden mit einem Töpferschen Meßmikroskop gemacht, das eine Ablesung von 0,001 Rev. der Meßschraube = 0,0005 mm gestattet.[3]) An Stelle eines gewöhnlichen Okulars

benutzte ich aber das Zeißsche binokulare nach Abbe. Dieses wurde durch Einfügen eines Hilfsobjektivs zu einem vollständigen binokularen Mikroskop umgewandelt, mit welchem dann das in der Fadenebene liegende, durch das eigentliche Objektiv entworfene Bild der Spektrallinien betrachtet wurde. Das Gesamtsystem gibt also aufrechte Bilder. Durch das Beobachten mit beiden Augen wird die Auffassung der Linien ganz außerordentlich erleichtert, und die Augen werden auch durch lange andauerndes Messen kaum ermüdet. Auf jeder Platte ist jede Linie achtmal eingestellt worden, je viermal in zwei verschiedenen Lagen der Platte (Lage I: größere Wellenlängen rechts, Lage II: größere Wellenlängen links). Innerhalb jeder Lage ist eine „Hin“-Messung mit zwei Einstellungen, und eine „Zurück“-Messung mit zwei Einstellungen, jedesmal mit Rechts- und Linksdrehung der Schraube gemacht.

Als Dispersionsformel habe ich $\lambda = a + bx + cx^2$ benutzt, wo λ die Wellenlänge, x die Schraubenablesung (1 Rev. = 0,5 mm) und a, b, c Konstante bedeuten.

Die Konstanten (b im Durchschnitt = + 1,4; c = − 0,0001) wurden für jede Platte aus drei Standardlinien (internationale Normale zweiter Ordnung) eine am linken Ende, eine in der Mitte und eine am rechten Ende der Platte ermittelt.

Durch diese einfache Formel wurden aber die übrigen Standardlinien noch nicht vollkommen dargestellt. Die übrigbleibenden Differenzen wurden graphisch durch eine Kurve ausgeglichen. Diese konnte, da bei den ersten Spektren (sechste Ordnung rechts) etwa 7—8 Standardlinien, bei allen anderen (sechste Ordnung links) durchschnittlich sogar 10—11 auf einer Platte vorhanden waren, stets mit großer Sicherheit gezogen werden, und auch die Normalen unter sich einwandfrei ausgeglichen werden. Diese Korrektionskurven haben sinusartige Gestalt, die halbe Amplitude erreichte durchschnittlich den Wert 0,02 A.-E.

4. Die Resultate.

Die zum Schluß folgende Tabelle enthält die Wellenlängen von 184 Linien, beruhend auf 1292 Einzelmessungen. Jede Linie ist also durchschnittlich siebenmal gemessen. Wie schon oben erwähnt, verteilen sich die Messungen auf 37 Platten. Einzelne besonders schwache Linien waren nicht auf jeder Platte vorhanden, doch ist in der Tabelle keine Linie angeführt, die nicht wenigstens dreimal gemessen worden ist. Spalte 3, „Zahl der Platten“, gibt Auskunft, auf wie-

vielen Platten die Linien gemessen wurden. Spalte 2 gibt die Intensitäten an. Diese sind, möglichst im Anschluß an das Kaysersche System,[4]) mit bloßem Auge oder mit einer schwachen Lupe geschätzt; sie bedeuten also in der Hauptsache die Sichtbarkeit, ohne Rücksicht auf Breite und Schwärzung. Die schwächsten Linien sind mit Intensität 1, die stärksten mit 10 bezeichnet. Die Zahlen stimmen im allgemeinen gut mit den Kayserschen überein, nur bei den Linien λ 4294 und 5134 ist eine Abweichung von zwei Stufen vorhanden. Deutlich unscharfe Linien sind in dieser Spalte als solche bezeichnet, und zwar bedeutet:

u = unscharf
ur = unscharf nach Rot
uv = unscharf nach Violett.

R bedeutet, daß sich die Linie leicht selbst umkehrt. Spalte 4 gibt den mittleren Fehler der Wellenlängen, als Mittel der Messungen auf den verschiedenen Platten, diese Messungen alle als gleichwertig betrachtet; im Durchschnitt aus der ganzen Reihe ist dieser mittlere Fehler: $\varepsilon = \pm 0{,}0022$ A., also der wahrscheinliche Fehler: $r = \pm 0{,}0015$ A.

Ein mittlerer Fehler von ± 0,005 kommt viermal vor
„ „ „ „ ± 0,006 „ dreimal „
„ „ „ „ ± 0,007 „ einmal „

Es handelt sich hier meist um unscharfe Linien, oder Linien, die nur vier- bis fünfmal gemessen wurden.

Außer den Fe-Linien sind noch einige andere Metallinien, die als Verunreinigungen im Eisen vorhanden waren, mitgenommen worden, und zwar sieben Manganlinien und eine Kupferlinie.

Spalte 5 gibt die Werte für 36 Normalen, an die die anderen Wellenlängen durch Interpolation angeschlossen sind. Außer den durch internationalen Beschluß festgesetzten Normalen, sind noch vier andere hinzugenommen worden, die auf Interferenzmessungen von Fabry und Buisson[5]) und Eversheim[6]) beruhen, sie sind mit * bezeichnet.

Die Darstellung der Normalen ist durchgehends gut. Die Abweichungen, die in Spalte 6 stehen, erreichen höchstens 0,004 A. (in 2 von 36 Fällen). Die Summe der positiven Abweichungen beträgt + 0,025 A., die der negativen — 0,026 A., also die durchschnittliche Abweichung $\frac{0{,}051}{36} = \pm 0{,}0014$ A. Es ist wohl anzunehmen, daß nach dieser Ausgleichung die Wellenlängen dieser

Linien auf 0,001 A. sicher sind. Immerhin ist es auffallend, daß die größeren Abweichungen sich bei Linien zeigen, bei denen die drei Interferenzmessungen, aus denen die Normalen zweiter Ordnung gemittelt sind, gut übereinstimmen.

Der oben angeführte wahrscheinliche Fehler von ± 0,0015 A. im Durchschnitt aus der ganzen Reihe gibt natürlich nur Aufschluß über die Genauigkeit mit der speziell mit meinem Apparat Wellenlängen bestimmt werden können. Ob diese Wellenlängen innerhalb der Fehlergrenzen wirklich die richtigen sind, kann nur durch Vergleich mit Messungen, die mit anderen Apparaten gemacht sind, festgestellt werden. Als Vergleich liegen bis jetzt nur die schon vorhin angeführten Kayserschen Messungen vor. Diese zeigen nun in ganz auffälliger Weise systematische Differenzen gegen meine Werte, die einer Aufklärung bedürfen. Ich glaube durch Ausmessen einiger Kayserschen Spektrogramme, die mir Herr Geheimrat Kayser freundlichst zur Verfügung gestellt hat, gefunden zu haben,[7]) daß diese Abweichungen dadurch zu erklären sind, daß Kayser zwischen verschiedenen Paaren von je zwei Normalen linear interpoliert und die Resultate dann gemittelt hat. Die dabei vorkommenden größeren Abweichungen der Einzelwerte voneinander sollten nach Kayser auf Unstetigkeiten in dem System der Normalen zweiter Ordnung deuten. Doch habe ich die verbesserten (ausgeglichenen) Werte der Normalen zweiter Ordnung, die Kayser gibt, nur teilweise bestätigt gefunden.

Um nun die Kayserschen Wellenlängen mit meinen vergleichen zu können, war es nötig, die systematischen Abweichungen erst in Abzug zu bringen. Spalte 7 der Tabelle gibt unter „Ds“ diese auf graphischem Wege ermittelten Werte im Sinne „Goos-Kayser“. Man sieht, daß die Schwankungen bei λ 4630 den Wert + 0,008 A. erreichen, während die Abweichungen nach der negativen Seite hin nicht so bedeutend sind und bei 4740 und 5060 nur − 0,004 A. werden.

Die kleinen Differenzen, die dadurch entstehen, daß Kayser als Normalen Werte nimmt, die außer auf den Messungen von Fabry-Buisson und Eversheim auf denen von Pfund[8]) aus dem Jahre 1908 (aber reduziert auf den Wert 6438,4696 der roten Cadmiumlinie) beruhen, während für die später festgesetzten internationalen Normalen zweiter Ordnung eine weitere Arbeit von Pfund[9]) in Frage kommt, erreichen höchstens den Wert 0,002 A. und sind nicht weiter berücksichtigt.

Die nach Abzug der systematischen Abweichungen übrig bleibenden zufälligen Differenzen gegen Kayser finden sich in Spalte 8 meiner Tabelle unter „D_Z".

Es sind im ganzen 163 Linien gemeinsam von Kayser und mir beobachtet worden. Die Summe der positiven Abweichungen beträgt + 0,284 A., die der negativen — 0,285. Die durchschnittliche Abweichung ist also $\pm \frac{0,569}{163} = \pm 0,0035$ A. Hieraus berechnet sich genähert der wahrscheinliche Fehler einer beobachteten Differenz meiner Messungen gegen die Kayserschen zu $\pm 0,0035 \times 0,845 = \pm 0,0030$ A.; und, unter der Annahme, daß beiden Beobachtern das gleiche Gewicht zukommt, der wahrscheinliche Fehler einer Wellenlängenbestimmung für jeden Beobachter zu ± 0,0021 A. Dieser Wert ist größer wie der oben aus der inneren Übereinstimmung meiner Messungen abgeleitete Wert von ± 0,0015 A. Man sieht also, daß, falls die Gewichtsverteilung richtig war, noch andere Fehlerquellen, die in der Methode selbst zu suchen sind, vorhanden sind; daß vielleicht die Auffassung des Schwerpunktes einer Linie bei der drei- bis viermal so großen Dispersion der Kayserschen Spektrogramme etwas anderes ist, als bei mir.

In 14 Fällen ist die zufällige Abweichung größer als 0,008 A. Hierüber ist folgendes zu sagen:

die Linien	λ 4469,4	Abweichung	+ 0,009 A.	sind als unscharf bezeichnet
	4727,4	„	— 0,009 „	
	4982,5	„	+ 0,014 „	
	5074,7	„	— 0,014 „	
die Linien	λ 4490,1	Abweichung	— 0,008 „	sind Komponenten von engen Duplizes
	4654,5	„	+ 0,011 „	
	5139,5	„	+ 0,008 „	
die Linien	λ 4581,5	Abweichung	+ 0,011 A.	sind scharfe Linien
	4632,9	„	— 0,010 „	
	5191,5	„	— 0,012 „	
	5208,6	„	— 0,008 „	
	5229,9	„	+ 0,017 „	

bei denen die Abweichung nicht ohne weiteres zu erklären ist. Bei Linie 4581 ist der mittlere Fehler ziemlich groß — ± 0,004 —, Linie 5191 ist von Eversheim durch Interferenzmessung gefunden zu 5191,473, zeigt also nur eine Abweichung von — 0,004 A. gegen

meine Messung. Linie 5229,9 ist von mir achtmal gemessen worden, der mittlere Fehler ist ± 0,002, die einzelnen Messungen waren

5229,852
858
861
860
868
870
862
865

Mittel 862.

Die Differenz gegen den Kayserschen Wert von 5229,845 (nach Berücksichtigung der systematischen Differenz) ist sehr auffällig.

Die Linien 5133,6 mit einer Abweichung von — 0,032 A. und 5162,3 mit einer Abweichung von + 0,033 fallen ganz heraus. Sie sind beide sehr unscharf. Ich habe sie in der Tabelle in Klammern gesetzt, und sie bei Ableitung der wahrscheinlichen Fehler nicht mit berücksichtigt. Sie sind als Normalen wohl nicht brauchbar.

Die Messung von engen Duplizes machte natürlich einige Schwierigkeiten, und es zeigte sich, daß meine Distanzen kleiner ausfallen wie die Kayserschen. In der folgenden Tabelle sind unter „*G*" und „*K*" die Distanzen der von beiden Beobachtern gemessenen Duplizes unter 0,410 A. zusammengestellt.

Duplex	*G*	*K*	*G—K*
	Å.-E.	Å.-E.	Å.-E.
λ 5005,7/6,1	0,405	0,404	+ 0,001
4489,7/90,1	0,338	0,344	— 0,006
5226,9/7,2	0,313	0,311	+ 0,002
4957,3/7,6	0,307	0,306	+ 0,001
4985,3/5,6	0,295	0,295	0,000
5139,3/9,5	0,215	0,214	+ 0,001
5273,2/3,4	0,193	0,202	— 0,009
5107,5/7,6	0,175	0,188	— 0,013
4654,5/4,6	0,131	0,144	— 0,013
4482,2/2,3	0,097	0,103	— 0,006

Es ist zu hoffen, daß bald auch von anderer Seite Wellenlängenmessungen im Fe-Spektrum veröffentlicht werden, damit die zweifelhaften Fälle aufgeklärt werden.

Die weiteren Messungen nach dem roten Teil des Spektrums hin bis λ 6495 lasse ich sobald wie möglich folgen.

λ	Intensität	Zahl der Platten	Mittlerer Fehler	I. N.	λ - I. N.	D_S	D_Z	Bemerkungen
I. A.			I. A.		I. A.	I. A.	I. A.	
4282,408	5	7	± 0,001	408	0,000	+0,004	0,000	
94,130	6	7	2			+ 3	+ 3	bei Kayser: Intensität 4
99,247	6	7	1			+ 3	+ 1	
4307,912	8	6	4			+ 2		
15,089	5	8	1	089	0	0	− 1	
25 764	8 R	8	5			0	+ 1	
37,052	4	8	2			+ 1	− 2	
52,741	4	9	1	741	0	+ 3	− 2	
58,510	2	6	3			+ 4	+ 6	
67,584	3	8	2			+ 5		
67,905	2	8	2			+ 5		
69,778	3	8	1			+ 6	+ 6	
75,934	4	8	1	934	0	+ 6	− 2	
83,551	10 R	6	4			+ 6	− 7	
88,420	3	6	1			+ 6		
90,956	2	5	3			+ 6	0	
4404,755	8 R	6	2			+ 5	− 3	
07,716	3	6	1			+ 5		
08,420	3	6	1			+ 5		
15,129	7	6	2			+ 5	− 1	
22,574	3	6	1			+ 5	+ 7	
27,314	4	8	1	314	0	+ 5	− 5	
30,623	3	7	3			+ 5	0	
33,215	2 u	6	3			+ 5		
42,349	4	7	1			+ 5	+ 1	
43,197	3	7	2			+ 5		
47,725	4	7	2			+ 5	− 3	
54,384	3	7	2			+ 5	− 3	
59,127	4	7	2			+ 5	+ 2	
61,660	4	7	1			+ 5	+ 3	
66,555	4	9	1	556	− 1	+ 5	− 3	
69,396	3 u	7	2			+ 5	+ 9	
76,024	4 ur	6	1			+ 5		
82,173	3	5	3			+ 5	+ 5	
82,270	4	5	5			+ 5	− 1	
84,241	3	7	2			+ 5		
89,747	2	7	2			+ 5	− 2	
90,085	2	6	3			+ 5	− 8	
94,573	4	7	1	572	+ 1	+ 4	− 2	
4514,196	1	4	4			+ 2	+ 2	
17,543	1	4	3			+ 2	+ 2	Interferenzmessung. von Eversheim 4528,622
25,155	3	6	3			0	+ 3	
28,622	5	6	1			− 1	+ 1	
31,154	3	7	1	155	− 1	− 1	− 4	
47,854	3	6	1	853	+ 1	− 2	− 3	
52,552	1	6	3			− 2		
56,125	3 u	6	3			− 1	− 1	
74,732	1	6	3			+ 2	+ 1	
81,541	2	6	4			+ 3	+ 11	
87,138	1	6	2			+ 4	− 1	
92,660	3	7	1	658	+ 2	+ 5	− 1	
98,144	2	6	1			+ 6	+ 2	
4602,017	1	6	1			+ 6	+ 7	
02,945	4	7	1	947	− 2	+ 6	− 6	
11,298	3	6	2			+ 7	− 4	

λ	Intensität	Zahl der Platten	Mittlerer Fehler	I. N.	λ - I. N.	D_S	D_Z	Bemerkungen
4613,236	2	5	± 0,003			+0,007	+0,004	
19,300	3	6	3			+ 8	− 3	
25,073	3	6	2			+ 8	− 1	
32,915	3	6	2			+ 8	− 10	
37,528	3	6	2			+ 8	+ 3	
38,026	3	6	1			+ 8	− 1	
47,439	4	7	1	439	0,000	+ 8	− 5	
54,514	3	6	2			+ 8	+ 11	
54,645	3	6	4			+ 8	− 2	
67,457	4	7	2			+ 5	− 5	
68,157	4	7	3			+ 5	+ 4	
73,178	3 u	7	6			+ 4	+ 7	
78,856	4	7	1	855*	+ 1	+ 3	− 1	
83,575	1	7	3			+ 2	− 7	
91,414	3	8	1	417	− 3	+ 1	− 2	
4707,289	4	8	1	288	+ 1	− 2	+ 2	
10,281	3	7	2			− 2	+ 3	
21,000	1	4	5			− 3	+ 4	
27,425	2 u	7	2			− 4	− 9	Fe., Mn.
33,587	2	7	2			− 4	− 1	
36,789	4	8	1	786	+ 3	− 4	+ 6	
41,529	2	7	2			− 4	+ 3	
45,792	2 u	7	3			− 4	− 6	
54,046	3	8	2	047*	− 1	− 3	0	Mn.
57,572	1	6	3			− 3	− 1	
62,372	3	8	2			− 3	+ 4	Mn.
65,861	2	6	3			− 2		Mn.
66 420	2	7	2			− 2	0	Mn.
72,812	2	8	2			− 2	− 2	
83,437	3	8	2			− 1	+ 2	Mn.
86,810	2	8	2			− 1	0	
89,654	3	9	1	657	− 3	− 1	+ 4	
98,273	1	3	2			0	− 5	
4800,648	1	7	4			0	− 5	
02,885	1	7	2			0	− 1	
07,734	1	3	4			0	− 1	
23,526	4	8	1	522*	+ 4	0	+ 3	Mn.
32,734	1	4	7			0	0	
39,546	1	8	3			0	0	
43,161	1 u	7	5			0	0	
55,690	1	4	2			− 1	− 2	
59,756	4	9	1	758	− 2	− 1	+ 3	
63,665	1	5	6			− 2	+ 3	
71,329	5	8	2			− 2	− 2	
72,155	4	8	1			− 2	+ 2	
78,226	4	8	1	225	+ 1	− 2	− 1	
81,718	1	6	4			− 2	− 4	
82,160	1	6	3			− 2	− 4	
85,441	2 u	6	3			− 2	− 2	
90,769	5	7	1			− 2	0	
91,510	6	7	1			− 2	+ 2	
4903,325	4	8	1	325	0	− 2	+ 4	
10,035	1	7	4			− 2	+ 6	
19,006	5	9	1	007	− 1	− 2	− 6	
20,518	7	8	1			− 2	− 3	

λ	Intensität	Zahl der Platten	Mittlerer Fehler	I. N.	λ - I. N.	D_S	D_Z	Bemerkungen
4924,768	2	8	± 0,002			− 0,002	− 0,007	
38,196	1	7	4			− 2	+ 3	
38,827	3 u	8	2			− 2	− 1	
39,679	2	8	1			− 2		
46,406	2	8	3			− 2	0	
57,306	4	6	3			− 2	+ 5	
57,613	5	6	2			− 2	+ 6	
66,105	3	9	1	104	+ 0,001	− 2	+ 2	
73,114	2	7	2			− 2		
78,619	1 ur	6	6			− 2	+ 1	
82,541	3 u	8	3			− 2	+ 14	
85,269	2	8	3			− 2	− 3	
85,564	2	8	3			− 2	− 3	
94,131	2	8	3			− 2	− 6	
5001,882	3	9	1	881	+ 1	− 2	0	
05,732	3	8	2			− 2	+ 2	
06,137	4	8	2			− 2	+ 3	
12,070	3	8	1	073	− 3	− 2	+ 2	
14,961	2	7	1			− 2	+ 4	
22,249	2	7	1			− 3	− 6	
28,126	1	7	3			− 3	− 7	
41,072	2	7	2			− 4	− 3	
41,758	3	7	2			− 4	+ 4	
49,828	3	8	1	827	+ 1	− 4	+ 7	
51,640	3	7	1			− 4	+ 4	
68,786	3	7	2			− 4	+ 4	
74,722	3 u	7	2			− 4	− 14	
79,226	3	7	2			− 4	− 1	
79,741	2	7	1			− 4	− 6	
83,346	2	8	1	344	+ 2	− 4	+ 4	
96,999	1	5	4			− 2	+ 2	Cu. Inter-
98,696	3	7	2			− 2		ferenzmessg.
5105,547	2	7	3			− 1		von Fabry u.
07,468	2	6	2			− 1	+ 7	Buisson
07,643	2	6	2			− 1	− 6	5105,543
10,411	3	8	1	415	− 4	0	− 1	
23,732	2	8	2			+ 2	+ 1	
27,367	2	8	1	364*	+ 3	+ 2	− 1	bei Kayser:
(33,646)	3 u	7	3			+ 3	(− 32)	Intensität I
39,278	3	6	3			+ 3	+ 7	
39,493	4	6	3			+ 3	+ 8	
42,934	2	7	3			+ 4	− 4	
50,847	2	7	3			+ 4	+ 2	
51,916	2	6	3			+ 4	− 3	
(62,347)	3 ur	7	3			+ 4	(+ 33	
67,490	5	9	2	492	− 2	+ 4	− 2	Interferenz-
71,602	4	8	2			+ 4		messung von
91,469	4	8	1			+ 4	− 12	Eversheim
92,364	4	9	1	363	+ 1	+ 4	− 2	5191,473
94,951	3	8	2			+ 4	+ 1	
98,720	1	8	2			+ 4	− 1	
5202,341	2	8	3			+ 4	− 4	
08,614	2	7	3			+ 3	− 8	
15,197	2	8	2			+ 3	+ 1	
16,279	3	8	2			+ 3	+ 1	

λ	Intensität	Zahl der Platten	Mittlerer Fehler	I. N.	λ - I. N.	D_S	D_Z	Bemerkungen
5217,409	2	8	± 0,002			+0,003	+0,003	
26,873	3	8	2			+ 2	− 3	
27,194	4	8	2			+ 2	+ 7	
29,862	2	8	2			+ 2	+ 17	
32,955	5	9	1	957	−0,002	+ 2	− 7	
35,382	1	8	2			+ 1		
42,495	1	8	2			+ 1	− 1	
50,644	1	8	3			0		
63,318	2	8	2			− 1	0	
66,570	4	9	1	569	+ 1	− 1	− 3	
69,532	6	8	1			− 1	− 2	
70,353	5	8	1			− 1	0	
73,178	2	8	3			− 1	+ 3	
73,371	1	5	4			− 1	− 6	
81,808	3	8	1			− 1	+ 3	
83,635	3	8	1			− 1	+ 1	
5302,316	2	9	1	315	+ 1	0	+ 2	
07,364	1	7	3			+ 1	− 1	
24,195	4	8	1	196	− 1	+ 2	− 4	

Anmerkungen.

1) Astrophys. Journ. **32.** 259—260. 1910.

2) Astrophys. Journ. **32.** 215—216. 1910 und Astrophys. Journ. **33.** 85. 1911.

3) F. Goos, Zeitschr. f. Instrumentenkunde. **31.** 52. 1911.

4) H. Kayser, Astrophysical Journal. **32.** 217. 1910 und Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 173. 1911.

5) Ch. Fabry und H. Buisson, Trans. intern. Union for solar research. **2.** 138. 1908.

6) P. Eversheim, Annalen d. Physik. IV. **30.** 815. 1909.

7) F. Goos, Zeitschr. f. wiss. Phot. **10.** 200. 1911.

8) A. H. Pfund, Astrophysical Journ. **28.** 197. 1908.

9) A. H. Pfund, Astrophysical Journ. **32.** 215. 1910.

Hamburg, Physikalisches Staatslaboratorium.
20. Dezember 1911.

(Eingegangen am 21. Dezember 1911.)

Über die Möglichkeit einer stereoskopischen Projektion ohne Ablenkungsprismen mit weissen Teilbildern.

Von

Otto Wiener.

Mit 2 Figuren.

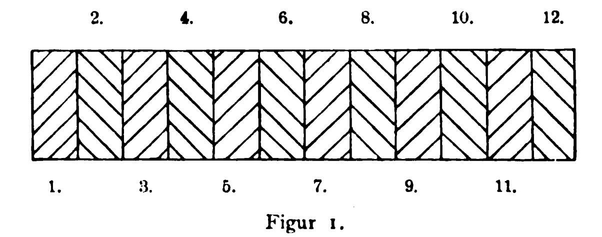
Zum 50jährigen Doktorjubiläum meines verehrten Kollegen, des Herrn Prof. Ewald Hering, erschien Ende 1910 ein Sammelband — Band 136 von Pflügers Archiv für die gesamte Physiologie — herausgegeben von Glückwünschenden, unter denen ich einen kleinen Beitrag lieferte. Da er dort dem Physiker und wissenschaftlichen Photographen nicht bequem zugänglich ist, nahm ich das Anerbieten des Herausgebers dieser Zeitschrift dankbar an, ihn hier abdrucken zu lassen.

Hering[1]) hat in einem Aufsatz verschiedene Arten der stereoskopischen Projektion besprochen. Darunter ist wohl die einfachste und zweckmäßigste die, daß man ein rotes und ein grünes Teilbild auf eine weiße Wand projiziert und die stereoskopisch verschiedenen Bilder mit einer Brille betrachtet, welche auf der einen Seite ein rotes, auf der anderen Seite ein grünes Glas enthält. Sind die Farben so gewählt, daß sie sich spektral ausschließen, so erblickt man durch das rote Glas die grüne Zeichnung schwarz auf hellem Grunde, während die rote Zeichnung nicht bemerkt wird; mit dem grünen Glas sieht man entsprechend nur das rote Bild schwarz auf hellem Grunde, so daß dadurch die stereoskopische Wirkung erreicht wird.

Die farbige Natur der Teilbilder und ihr Wettstreit stört kaum, wie Hering ausführt. Dagegen ist es klar, daß die gleichzeitige Forderung einer stereoskopischen und beliebig farbigen Projektion auf diesem Wege ohne weiteres nicht möglich ist. Ich habe mir nun die Frage vorgelegt, ob eine derartige Projektion doch erzielt werden kann mit Benutzung des von Hering benutzten Grundsatzes der Verwendung einer Brille, von der jedes Glas nur das eine Bild erblicken läßt. Die Aufgabe führt auf dasselbe hinaus, wie die Erzielung einer stereoskopischen Projektion mit weißen Teilbildern ohne Benutzung von Ablenkungsprismen. Da der Projektionsschirm in der Regel das Licht depolarisiert, so ist auch der

naheliegende Gedanke der Verwendung von gekreuzten Nikols ausgeschlossen.

Die Aufgabe kann gelöst werden durch Benutzung von zwei aus verschiedenen Farben zusammengesetzten Arten von Weiß, welche sich spektral ausschließen. Denken wir uns (siehe Figur 1) ein Spektrum in eine Reihe aufeinanderfolgender Abschnitte eingeteilt, derart, daß sich zwei benachbarte voneinander in der Farbe nur unmerklich unterscheiden und gleichen Helligkeitswert besitzen. Wir greifen einerseits die ungeradzahligen Streifen und andererseits die geradzahligen Streifen heraus und setzen sie jeweils wieder zu-



Figur 1.

sammen, dann erhalten wir als Mischfarbe von beiden Teilen zwei Arten von Weiß in gleicher Lichtstärke, aber doch in der Art, daß kein Wellenlängenbereich des einen in den Wellenlängenbereich des anderen hineinfällt. Um einen abgekürzten Ausdruck benutzen zu können, sollen diese beiden Arten von Weiß als sich spektral ergänzende[2]) bezeichnet werden, weil ihre Spektren sich zum zusammenhängenden Gesamtspektrum ergänzen; sie sollen auch als spektral sich ausschließende bezeichnet werden, weil keines eine Farbe besitzt von einem Wellenlängenbereich, den die andere Art von Weiß umfaßt. Für den beabsichtigten Zweck ist es nötig, daß die beiden Arten von Weiß sich spektral ausschließen, jedoch nicht, daß sie sich spektral ergänzen.

Dabei ist die beschriebene Anordnung zwar hinreichend, aber nicht notwendig zur Erreichung des Zieles. Beschränkt man sich auf die Forderung, daß die Teilbilder weiß sein sollen, so genügt es, wenn jedes Weiß aus mindestens zwei Farben besteht; fordert man zugleich die Möglichkeit der Wiedergabe von Farben, so muß jedes Weiß aus mindestens drei Farben bestehen. Die Forderung, daß die beiden Arten von Weiß gleiche Lichtstärke haben sollen, muß in jedem Falle durch geeignete spektrale Begrenzung der Farben erfüllt werden.

Es sind nun zwar keine Stoffe bekannt, welche derartig einfache Absorptionsspektren besäßen. Es gibt aber verschiedene Methoden, mit deren Hilfe man solche Spektra herstellen kann, zum mindesten mit einem gewissen Grad der Annäherung. Freilich wird es dazu jeweils eines besonderen Apparates bedürfen. Der Einfachheit der Darstellung halber wollen wir von Gläsern statt von Apparaten reden, welche ein Weiß der genannten Art hindurchlassen.

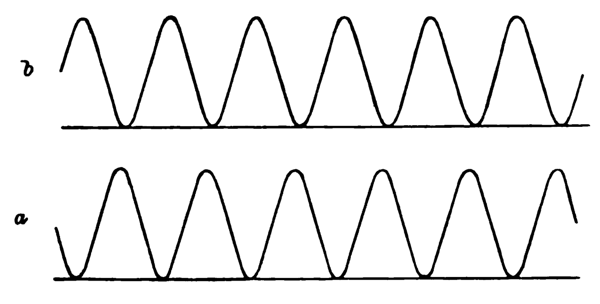
Denken wir uns also zwei Gläser, welche zwei Arten von Weiß, die sich spektral ausschließen, hindurchlassen und die wir jetzt als Weiß (1) und Weiß (2) bezeichnen wollen. Dann benutze man zwei Projektionsapparate, von denen der eine das Bild nur in Weiß (1), der andere das stereoskopisch zugeordnete Bild nur in Weiß (2) auf einen weißen Schirm projiziert. Der Zuschauer setzt eine Brille auf, deren eines Glas nur Weiß (1), deren anderes Glas nur Weiß (2) hindurchläßt. Dann erblickt er mit dem einen nur das eine, mit dem anderen nur das andere Bild und erhält so einen stereoskopischen Eindruck.

Bei der praktischen Ausführung des Gedankens habe ich zunächst das sogenannte „Weiß höherer Ordnung" ins Auge gefaßt, wie es bei nicht sehr dünnen Blättchen infolge der Interferenz des natürlichen Lichtes auftritt, oder bei dickeren Kristallblättchen infolge der Interferenz polarisierten Lichtes, obgleich man mit diesen Methoden zunächst nur sich spektral ergänzende und nicht sich ausschließende Arten von Weiß herstellen kann.

Beginnen wir mit folgendem einfachen Versuch: Wir bringen zwischen gekreuzte Nikols ein Glimmer- oder Gipsblättchen, dessen Hauptelastizitätsrichtungen einen Winkel von 45° mit den Polarisationsrichtungen der Nikols bilden; das Blättchen erscheint dann im parallelen Lichte gleichmäßig gefärbt, wenn es ausreichend dünn ist; im Weiß höherer Ordnung, wenn es dick genug ist. Untersucht man aber dies Weiß spektral, so erkennt man, daß in regelmäßiger Folge Farben fehlen, die Stellen der Minima der Interferenzen, zwischen denen Maxima liegen. Es ist nicht nötig, das Spektroskop in der Richtung des einfallenden Lichtes zu halten. Man kann auch das Bild irgendeines Diaphragmas auf den Projektionsschirm werfen und das weiße Bild mit dem Spektroskop betrachten. Dann sieht man die Interferenzstreifen ebenso gut, wie man die Fraunhoferschen Linien in der Strahlung einer weißen Wolke erkennt. Dreht man den einen Nikol um 90°, so werden die Maxima und Minima miteinander vertauscht. Wir haben also

die gesuchten zwei Arten von Weiß, die sich spektral ergänzen und sich auch wenigstens teilweise spektral ausschließen.

Wir denken uns nun zwei in gleicher Weise eingerichtete Polarisationsapparate, jeder mit zwei Nikols versehen und mit einem Gipsblättchen von jeweils gleicher Dicke, in der angegebenen Orientierung. Sind die beiden Nikols parallel, so entsteht das Weiß (1), dessen spektrale Helligkeitsverteilung schematisch in Fig. 2a angegeben ist. Sind die beiden Nikols gekreuzt, so entsteht ein Weiß, dessen spektrale Helligkeitsverteilung unter Fig. 2b angegeben ist. Setzt man die beiden Polarisationsapparate hintereinander, oder



Figur 2.

betrachtet man durch den zweiten das Weiß, welches durch den ersten auf einen Schirm projiziert wurde, und stellt die Nikols in gleicher Weise ein, z. B. beide parallel, so wird von Apparat (2) das meiste Licht hindurchgelassen, welches der Apparat (1) aussendet. Enthält aber Apparat (1) parallele, Apparat (2) gekreuzte Nikols, so tritt eine erhebliche Abschwächung der Helligkeit ein, indem jetzt doppelt soviel Interferenzstreifen auftreten wie vorher und die dazwischen liegenden Maxima nur noch eine sehr geringe Intensität besitzen. Ich habe diesen Versuch mit dem angegebenen Erfolge angestellt.[3]) Setzt man die Intensität des Lichtes bei gleicher Orientierung der Apparate gleich 1, so müßte die Lichtstärke bei entgegengesetzter Orientierung der Apparate nur ein Sechzehntel sein, wie man durch eine einfache Rechnung erfahren kann. Der spektrale Ausschluß, der für die stereoskopische Projektion erforderlich ist, wird theoretisch somit nicht vollständig erreicht, praktisch in einer durchaus ausreichenden Weise, wenn wirklich dieses Helligkeitsverhältnis erzielt werden könnte.

Um darüber nämlich ein Urteil zu erhalten, haben wir zwei normal eingestellte Hefner-Alteneck-Kerzen in 1 bzw. 4 m

Abstand von einem Schirm aufgestellt und vor dem Schirm einen schwarzen Stab derartig, daß die Schatten der beiden Kerzen nebeneinander fielen. Der von der entfernteren Lampe geworfene Schatten war dann kaum noch zu bemerken; man mußte schon genau zusehen, um seines Vorhandenseins bewußt zu werden. Das Helligkeitsverhältnis aber, in dem diese beiden Schatten erschienen, war nach der Versuchsanordnung 1 : 16.

Bei der praktischen Ausführung des Versuchs mit den Polarisationsapparaten konnten wir nun leider nicht ohne weiteres ein so günstiges Helligkeitsverhältnis erzielen. Wir benutzten Gipsblättchen von rund 2 mm Dicke, deren erster sichtbarer Streifen bei gekreuzten Nikols im Rot bei einer Wellenlänge von $\lambda = 725\ \mu\mu$, deren fünfundzwanzigster und letzter sichtbarer im Blau bei $\lambda = 402\ \mu\mu$ lag. Leider stimmten die vier erforderlichen Blättchen in der Dicke nicht genau überein. Es wurden daher einige Blättchen gegen die Achse des Apparates so lange gedreht, bis bei je zwei entgegengesetzt orientierten Apparaten die hellen Interferenzstreifen des einen möglichst genau auf die dunkeln des zweiten fielen. Trotz dieser Sorgfalt in der Einstellung gelang es nicht, ein günstigeres Helligkeitsverhältnis bei gleich- und entgegengesetzt orientierten Apparaten zu erzielen, als das etwa von 1 : 2 bis etwa 1 : 3. Wahrscheinlich hat der Mangel an Planparallelität der Blättchen und depolarisierende Fehler der Nikols und Blättchen zu dem ungünstigen Ergebnis beigetragen.

Um nun die rot-grüne Brille nachzuahmen, wurden auf einem mit Handgriff versehenen Brettchen zwei Polarisationsapparate mit der beschriebenen Anordnung angebracht, von denen der eine das Weiß (1) und der andere das Weiß (2) hindurchließ. Wurde nun auf den Schirm Weiß (1) projiziert, so erkannte man ganz deutlich, daß das mit Weiß (1) bewaffnete Auge einen größeren Helligkeitseindruck empfing als das mit Weiß (2) bewaffnete. Bei einer so mangelhaften Verwirklichung der theoretischen Forderung, wie sie oben angegeben wurde, war natürlich an die praktische Ausführung der stereoskopischen Projektion nicht zu denken. Genauere und geeignetere Blättchen konnten bei der Kürze der verfügbaren Zeit nicht mehr beschafft werden[4]); aber es mußte auch mit dieser unvollkommenen Einrichtung möglich sein, eine stereoskopische Erscheinung hervorzubringen.

Zu diesem Zwecke wurden zwei Projektionsapparate aufgestellt, welche je einen Spalt gleicher Größe und Lichtstärke in Weiß (1)

und (2) auf den Schirm projizierten. Um den Spaltbildern objektiv die gleiche Lichtstärke zu sichern, wurde tatsächlich nur eine einzige Lichtquelle benutzt, nämlich die Lampe eines von der Firma Zeiß hergestellten Ives'schen Projektionsapparates, welcher das Licht in drei gleichstarke Anteile zu zerspalten gestattet. Benutzt wurden im vorliegenden Fall nur die beiden äußeren Strahlenbündel.

Betrachtet man nun das Spaltbild in Weiß (1) mit dem Zwillingspolarisationsapparat durch das mit Weiß (1) bewaffnete Auge, so erblickt man es heller als mit dem mit (2) bewaffneten Auge, während umgekehrt das in Weiß (2) projizierte Spaltbild dem mit Weiß (2) bewaffneten Auge heller erscheint. Damit war aber erreicht, daß die beiden Spaltbilder mit den beiden Augen in verschiedener Weise gesehen wurden, z. B. das rechte Spaltbild mit dem rechten Auge heller, das linke mit dem linken. Daraus folgt, daß man beim Sehen mit beiden Augen den Eindruck gewinnen mußte von zwei hintereinanderliegenden Bildern, nämlich einem hinteren helleren und einem vorderen dunkleren.

Tatsächlich gelang dieses Experiment bei den drei Beobachtern, allerdings erst nach mehr oder weniger großer Übung. So aufdringlich wie ein gewöhnliches stereoskopisches Bild trat die Erscheinung nicht auf. Um daher zu prüfen, ob ein tatsächliches stereoskopisches Sehen vorlag, wurde das folgende Experiment angestellt.

Es wurde der Betrachtungsapparat um eine vertikale Achse herumgedreht, derart, daß vor den beiden Augen der Apparat, der Weiß (1) hindurchläßt, vertauscht wurde mit dem, der Weiß (2) hindurchläßt, und umgekehrt. Es mußte dadurch der Helligkeitswert der beiden Bilder vertauscht werden und also das hellere Bild nach vorn rücken, wenn es früher hinten lag. Dieses Experiment gelang deutlich allen drei Beobachtern; auch wurde die Frage nach der Lage des helleren Bildes, ob vorn oder hinten, stets richtig beantwortet, wenn der Beobachter den Betrachtungsapparat von einem anderen in beliebiger Weise in die Hand bekam, so daß er über seine Orientierung von vornherein nichts wußte.

Wurde auf dem Projektionsschirm selbst eine Marke zwischen den beiden projizierten Spaltbildern angebracht, so erschien bei Benutzung des Zwillingsbetrachtungsapparates das eine der Bilder, etwa das hellere, hinter der Marke, das dunklere dann davor.

Es ist kein Zweifel, daß bei einer sorgfaltigeren Auswahl, bzw. geeignetem Nachschleifen der Gipsblättchen bessere Ergebnisse zu

erzielen sein werden; ob sie aber für eine stereoskopische Projektion ausreichen werden, läßt sich von vornherein nicht sagen.

Aus diesem Grunde seien noch verschiedene Wege angedeutet, die möglicherweise zum Ziele führen. Zunächst wird es möglich sein, durch eine Belegung der beiden Seiten des Gipsblättchens mit durchsichtigen Metallspiegeln die Maxima der Helligkeit im Spektrum schärfer zu begrenzen und somit eine bessere spektrale Ausschließung der beiden Arten von Weiß zu erzielen.

Auch durchsichtige dünne Blättchen, die beiderseitig mit durchsichtigen Metallspiegeln belegt werden und Interferenzen natürlichen Lichtes liefern, werden dem gleichen Zwecke dienen können.

Man kann aber noch ein anderes vollkommen sicheres, wenn auch rein mechanisches Mittel benutzen, um solche zwei Arten von Weiß ganz beliebiger Zusammenstellung zu erzwingen. Man braucht nur in der Brennebene eines Spektralapparates eine Blende mit beliebig vielen Schlitzen anzubringen, deren Kanten dem Spalt parallel laufen und das gesamte übrigbleibende Spektrum wieder durch geradsichtige Prismen oder Linsen oder mit Hilfe beider wieder zu vereinigen.

Wir haben auf diese Art ein Weiß auf einen Schirm projiziert, das, mit einem Taschenspektralapparat betrachtet, ein sehr wunderliches Spektrum darbietet, von einer Art, wie es in natürlicher Weise, d. h. durch Absorptions- oder Interferenzspektren nicht hergestellt werden kann. Dem uneingeweihten Fachmann vorgelegt, müßte es nicht geringes Erstaunen hervorrufen.

Auf diese Art läßt sich vielleicht die Lösung der gestellten Aufgabe erzwingen, jedoch durch eine Umständlichkeit der Anordnung, welche mit der Wichtigkeit ihres Zweckes in keinem günstigen Verhältnis mehr stehen würde.

Ausgeschlossen wäre es indes nicht, daß man jenes wunderliche Spektrum einigermaßen mit Lippmannschen farbenphotographischen Platten festhalten und diese dann als Farbfilter verwenden könnte, indem man das Licht an zwei solchen reflektieren läßt, wodurch seine Richtung erhalten bliebe.

Wie dem auch sei, die Entwicklung der optischen Technik gibt manchmal so überraschende und einfach herzustellende Hilfsmittel an die Hand, daß es nicht ausgeschlossen erscheint, daß eines der angegebenen Verfahren tatsächlich noch einmal zum Ziele führen kann.

Der dabei benutzte Grundsatz dürfte immerhin beachtenswert genug sein, um die vorliegende Veröffentlichung zu rechtfertigen.

Anmerkungen.

1) E. Hering, Über die Herstellung stereoskopischer Wandbilder mittels Projektionsapparates. Arch. f. d. ges. Physiol. **87.** 229. 1901. Dort sind auch über die Verfahren der Herren Rollmann, d'Almeida und Petzold genauere Angaben gemacht, die sich vorher mit der Aufgabe beschäftigt haben.

2) Man könnte sie als „physikalisch komplementäre Weiß" bezeichnen, wenn das Wort „komplementär" nicht für die Bezeichnung von Paaren bunter Farben vergeben wäre.

3) Bei den hier angegebenen Versuchen genoß ich die dankenswerte Unterstützung des Herrn Dr. Ludwig Schiller, Assistent am physikal. Institut, und des Herren Universitätsmechaniker Donner.

4) Anm. bei der Korrektur. Inzwischen bezogene Blättchen von nur 1 mm Dicke ließen sich besser aufeinander abpassen und zeigten die unten beschriebene Erscheinung vollkommener. Aber auch sie hatten nicht überall die gleiche Dicke, wodurch die möglichste spektrale Ausschließung der beiden Arten von Weiß vereitelt wurde. Das Abschleifen der Blättchen müßte also mit ungleich größerer Sorgfalt geschehen, wodurch ihr Preis indes eine unverhältnismäßige Höhe erreichen würde.

Eine eigentümliche Leuchterscheinung in der Bunsenflamme und das Flammenspektrum des Schwefels.

Von

E. S. Johansen.

Vor einigen Jahren machte mich Herr Magister K. S. Kristensen[1]) auf eine eigentümliche Leuchterscheinung aufmerksam, die man an der Oberfläche eines kalten Körpers beobachtet, wenn man ihn in die Bunsensche Leuchtgasflamme einführt. Besonders deutlich tritt die Erscheinung hervor, wenn eine mit Wasser gefüllte Kochflasche (aus Jenaglas), am besten mit flachem Boden, und ein Brenner mit starker Luftzufuhr, z. B. eine Teclu-Lampe, verwendet werden. Dicht an der Oberfläche der Flasche sieht man dann eine dünne leuchtende Schicht von einer intensiven, blauvioletten Farbe, die von den übrigen Farben der Flamme sehr abweicht. Zwischen

der leuchtenden Schicht und der eigentlichen Flamme ist eine dunkle Schicht von 1—2 mm Dicke. Die ganze Erscheinung gewinnt dadurch eine gewisse äußere Ähnlichkeit mit dem Kathodenlicht eines Entladungsrohrs. Eine okulare Beobachtung des Spektrums ergab, daß es eine Reihe Banden im Blau und Violett zeigte. Am einfachsten sieht man dies, wenn man die leuchtende Schicht durch ein Geradsichtsprisma beobachtet und das Licht der Flamme abblendet. Man erhält dann einen unmittelbaren Eindruck von der Regelmäßigkeit des Spektrums. Ich habe nun das Spektrum genauer untersucht, um eine Aufklärung der Erscheinung zu gewinnen. Teils dadurch, teils durch direkte Versuche hat sich gezeigt, daß das Licht durch den im Leuchtgas enthaltenen Schwefel (Schwefelwasserstoff) hervorgerufen wird. Das Spektrum ist viel einfacher als das gewöhnliche Bandenspektrum des Schwefels, das man durch Entladungen in Schwefeldampf erhält, und ist identisch mit einem Spektrum, dessen sichtbaren Teil Salet[2]) gemessen hat. Dahingegen liegen über den ultravioletten Teil sowie über die Gesetzmäßigkeiten der Bandenserien, soweit mir bekannt, keine früheren Beobachtungen vor. Im folgenden werde ich die Leuchterscheinung sowie ihr Spektrum näher besprechen.

Wie schon erwähnt, beobachtet man die Erscheinung am besten, wenn man einen mit Wasser gefüllten Kochkolben mit flachem Boden in die Flamme eines Teclu-Brenners einführt. Die Spitze der Flamme ruft, wo sie den Boden des Kolbens trifft, einen runden, blauen Lichtfleck hervor. Der mittlere Teil der Flamme gibt einen ringförmigen Fleck, der untere Teil der Flamme ist unwirksam. Die Luftzufuhr muß so stark sein, daß der grüne Innenkegel scharf entwickelt ist; wenn sie herabgesetzt wird, wirkt nur die äußerste Spitze der Flamme und wenn die Flamme leuchtet, ist sie unwirksam. Die Leuchterscheinung wird also von den äußeren heißen Flammenschichten hervorgerufen, wenn diese plötzlich abgekühlt werden. Die Abkühlung kann durch einen beliebigen festen Stoff, z. B. auch durch Eis, geschehen, dagegen tritt das Licht auf einer Wasserfläche sehr schwach oder gar nicht hervor. Diesen Unterschied findet man jedoch nur beim gewöhnlichen Leuchtgas, dessen Gehalt an Schwefelwasserstoff gering ist; wird er künstlich gesteigert, so wird auch die Wasserfläche wirksam.

Um zu finden, welcher Stoff es war, der das Licht hervorrief, habe ich das Leuchtgas durch ein mittels flüssiger Luft abgekühltes

Spiralrohr geleitet. Man erhält dadurch ein Gas, das aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und ein wenig Methan besteht und eine farblose Flamme gibt. Diese Flamme zeigte das blaue Licht sehr schön. Ich glaubte deshalb zuerst, daß es von einem der drei erwähnten Gase herrührte. Es zeigte sich jedoch, daß Gemische dieser Gase, die rein hergestellt waren, kein blaues Licht gaben. Fügte man aber zu einem solchen Gemisch eine Spur von Schwefelwasserstoff hinzu, so trat es sogleich hervor. Der Versuch mit flüssiger Luft zeigt, wie überaus empfindlich die Reaktion ist, denn in dem durch flüssige Luft gekühlten Gas kann der Schwefelwasserstoff nur als Spur vorhanden sein. Daß das Auftreten des blauen Lichtes eine sehr empfindliche Reaktion auf Schwefel ist, hat übrigens schon Salet bemerkt.

Das Flammenspektrum des Schwefels ist zuerst von Mulder[3]) beobachtet worden. H. W. Vogel[4]) hat es im Sellschen Licht wahrgenommen. Genauer ist es von Salet[2]) studiert, der es durch Verbrennung schwefelhaltigen Wasserstoffes erhielt. Die Wasser stoffflamme wurde gegen ein mit Wasser überrieseltes Platinblech gerichtet und dadurch abgekühlt. Die gekühlte Flammenschicht zeigte dann ein schönes, blaues Licht, das ein kannelliertes Spektrum gab, während der blaue Innenkegel der Flamme meistens ein kontinuierliches Spektrum zeigte. Wie man sieht, entsteht dies Licht auf eine Weise, die der Entstehung der oben beschriebenen Leuchterscheinung bei der Leuchtgasflamme ganz analog ist. Daß auch das Spektrum dasselbe ist, wird ein Vergleich der Wellenlängen in der Tabelle zeigen. Die Herren J. M. Eder und E. Valenta[5]) haben später das Spektrum okular beobachtet, jedoch ohne Messungen anzustellen. Sie äußern die Anschauung, „daß dieses Spektrum seinem Wesen nach mit dem vorhin erwähnten Bandenspektrum (dem Bandenspektrum bei Entladungen durch Schwefeldampf) übereinstimmt und daher als ein unvollkommen entwickeltes Bandenspektrum des Schwefels aufzufassen ist“.

Zum Photographieren des Spektrums habe ich für den sichtbaren Teil einen Löwe-Zeiß-Spektrographen (ohne Teleobjektiv) und für den ultravioletten Teil einen Spektrographen mit Kalkspatprisma und Quarzlinsen*) verwendet. Die Dispersion des Löwe-Zeiß-Apparates war eine solche, daß 1 mm auf der Platte 48 Å.-E.

*) Den Herren Professoren C. Christiansen und K. Prytz, die mir die Spektrographen zur Verfügung gestellt haben, spreche ich meinen besten Dank aus.

bei 0,46 μ und 25 Å.-E. bei 0,4 μ entsprach. Der Kalkspatspektrograph gab auf 1 mm der Platte 55 Å.-E. bei 0,4 μ und 27 Å.-E. bei 0,33 μ. Obgleich die beiden Apparate demnach ungefähr dieselbe Dispersion hatten, war jedoch die Genauigkeit der Wellenlängenbestimmungen bedeutend kleiner beim Kalkspatspektrographen wegen seiner unvollkommeneren Optik. Um diesem abzuhelfen, habe ich eine größere Anzahl Aufnahmen mit letzterem gemacht. Die Fehler der Wellenlängen dürfen je nach der Scharfheit der Kanten von der Größenordnung 0,5—1 Å.-E. sein. Die leuchtende Schicht, in der schon erwähnten Weise hergestellt, wurde mittels Quarzlinsen auf die Spalten der zwei Spektrographen projiziert. Das ultraviolette Spektrum wurde auf Agfa-Isolar-Platten, das sichtbare auch auf Wratten & Wainwrights panchromatischen Platten photographiert. Eine Aufnahme dauerte mit dem Kalkspatspektrographen gewöhnlich 1 $^1/_2$—2 Stunden, mit dem Löwe-Zeiß-Spektrographen 3—6 Stunden. Das Spektrum des Eisenbogens diente als Vergleichsspektrum. Die Wellenlängen wurden aus den Bestimmungen von H. Kayser und C. Runge[6]) (in Watts: Index of Spectra) genommen.

Das Spektrum besteht aus Banden, die gegen größere Wellenlängen verlaufen, deren Kanten also auf der violetten Seite der Banden liegen. Die nachfolgende Tabelle gibt die Wellenlängen der Kanten an. In der ersten Reihe sind die Wellenlängen nach Salet[2]) angegeben.

Die Abkürzungen bedeuten: sw. = schwache Kante, m. = Kante mittlerer Stärke, st. = starke Kante (die Intensitätsangaben sind natürlich nur relativ). Die mit u. bezeichneten Kanten sind unscharf, die übrigen Kanten sind ziemlich scharf.

Wie man sieht, hat Salet dieselben Banden und in diesem Gebiete keine andere. Es muß bemerkt werden, daß Salet nicht die Wellenlängen der Kanten, sondern die der Bandenmitten bestimmt hat. Dadurch erklärt sich, daß seine Zahlen durchweg etwas größer sind als die meinigen. Außer den nachgenannten Banden gibt Salet eine Reihe mit größeren Wellenlängen an, nämlich 467 471 476 479 483 487,5 492 498 504 509 515 550. Diese Banden waren auf meinen Aufnahmen so schwach und unscharf, daß sie keine Kanten zeigten und deshalb keine genauere Bestimmungen gestatteten. Soweit ich sie habe verfolgen können (bis 487), sind sie jedoch mit den Beobachtungen Salets zu identifizieren.

	(Salet) λ in $\mu\mu$	(Johansen) λ in Å.-E.		λ berechnet	λ beob. − λ ber.	$\frac{1}{\lambda}$ beob.
	462	4609,8	sw.			21693
γ_0	457,5	4563,2	m.	4563,3	− 0,1	21915
α_1	453,5	4523,1	m., u.	4522,7	+ 0,4	22109
β_1		4514,9	m., u.	4515,0	− 0,1	22149
	448	4478,7	sw.			22328
γ_1	444,5	4433,7	m.	4433,5	+ 0,2	22555
α_2	438,5	4393,5	m.	4394,0	− 0,5	22761
β_2		4386,9	m.	4386,9	0,0	22795
γ_2	431,5	4309,7	st.	4309,7	0,0	23203
α_3	429	4271,1	st.	4271,4	− 0,3	23413
β_3		4265,0	m.	4265,0	0,0	23447
γ_3	419	4192,0	st.	4191,9	+ 0,1	23855
α_4	416	4154,3	st.	4154,5	− 0,2	24071
β_4		4148,4	m.	4148,6	− 0,2	24106
γ_4	408,5	4079,2	st.	4079,5	− 0,3	24515
α_5	404	4043,3	st.	4043,1	+ 0,2	24732
β_5		4037,7	m.	4037,6	+ 0,1	24767
α_6	396	3937,1	st.	3936,6	+ 0,5	25399
β_6		3931,7	st.	3931,4	+ 0,3	25434
α_7		3834,8	st.	3834,8	0,0	26077
β_7		3830,2	st.	3829,9	+ 0,3	26108
α_8		3736,8	st.	3737,4	− 0,6	26760
β_8		3732,4	st.	3732,8	− c,4	26792
γ_8		3677,0	m.	3676,3	+ 0,7	27196
α_9		3644,0	st.	3644,1	− 0,1	27442
β_9		3639,7	st.	3639,8	− 0,1	27475
γ_9		3585,3	st.	3585,9	− 0,6	27892
α_{10}		3555,0	st.	3554,6	+ 0,4	28129
β_{10}		3550,4	st.	3550,6	− 0,2	28166
γ_{10}		3498,9	st.	3499,1	− 0,2	28580
α_{11}		3468,7	m., u.	3468,8	− 0,1	28829
β_{11}		3465,3	m., u.	3465,1	+ 0,2	28858
		3450,0	m., u.			28986
γ_{11}		3415,9	st.	3415,8	+ 0,1	29275
α_{12}		3385,9	m., u.	3386,4	− 0,5	29534
		3369,7	m., u.			29676
		3366,5	m., u.			29704
γ_{12}		3335,8	st.	3335,7	+ 0,1	29978
		3290,8	sw., u.			30388
		3287,9	sw., u.			30415
γ_{13}		3259,0	m.	3258,7	+ 0,3	30684

Der Bau des Spektrums ist so regelmäßig, daß die Kantenserien sich sehr leicht finden lassen. Das Spektrum besteht hauptsächlich aus einer Serie Doppelkanten, in der Tabelle als α-β-Kanten bezeichnet, und einer Serie Einzelkanten, als γ-Kanten bezeichnet. Diese Kantenserien lassen sich befriedigend durch eine Deslandressche Formel darstellen. Die in der Tabelle als berechnete aufgeführten Wellenlängen sind aus folgenden Formeln berechnet, deren Konstanten mittels der Methode kleinster Quadrate bestimmt sind.

Die α-Serie: $\frac{1}{\lambda} = 21469{,}0 + n \cdot 639{,}53 + n^2 \cdot 2{,}678$ ($n = 1$ bis $n = 12$).

Die β-Serie: $\frac{1}{\lambda} = 21507{,}5 + n \cdot 638{,}33 + n^2 \cdot 2{,}734$ ($n = 1$ bis $n = 11$).

Die γ-Serie: $\frac{1}{\lambda} = 21914{,}7 + n \cdot 638{,}51 + n^2 \cdot 2{,}791$ ($n = 0$ bis $n = 13$).

Die Identität der beiden letzten Konstanten in den verschiedenen Formeln (639—2,7) ist wegen der Unsicherheit der Wellenlängen nicht absolut, jedoch sichtbar.

Weil die Banden nach Rot verlaufen, greifen die von den β-Kanten ausgehenden Linien über die α-Kanten. Die α-Kanten sind durchweg stärker als die β-Kanten. Die Intensität der Doppelkanten zeigt ein Maximum bei $n = 7$; die mittleren Glieder der Serien sind also am stärksten. Die Intensität der γ-Serie ist dagegen sehr klein für die mittleren Glieder, so daß γ_5 nur als eine schwache Andeutung in der dort sehr starken Doppelbande erscheint; γ_6 und γ_7 habe ich überhaupt nicht finden können.

Von den wenigen Kanten, die nicht durch die drei obigen Formeln dargestellt sind, lassen sich die fünf letzteren in folgende Serien gliedern:

$\frac{1}{\lambda}$		$\frac{1}{\lambda}$	
30388		30415	
	712		711
29676		29704	
	690		
28986			

Die Differenzen der Schwingungszahlen sind also ungefähr von derselben Größe wie die Differenz zwischen γ_{13} und $\gamma_{12} = 706$.

Sind nun diese Kanten, wie die Herren Eder und Valenta vermutet haben, in dem gewöhnlichen Bandenspektrum des Schwefels zu finden? Dies Spektrum ist bekanntlich ungemein reich an Kanten, was eine gewisse Möglichkeit zufälliger Koinzidenzen gibt. Ich habe die von Herrn E. Real[7]) gemessenen Kanten mit den obigen verglichen. Für die γ-Kanten sind die Differenzen zwischen meinen Wellenlängen und den am nächstliegenden bei Herrn Real in A.-E. folgende:

γ_0	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	γ_8	γ_9	γ_{10}	γ_{11}	γ_{12}	γ_{13}
0,2	1,1	−0,3	1,0	−0,8	2	−3,7	1,9	1	keine entspr. Kanten	

Ob diese Serien wirklich identisch sind, scheint mir jedoch unsicher; teils sind mehrere Differenzen so groß, daß die Banden wohl als nicht koinzidierend anzusehen sind, teils scheinen die Kanten Herrn Reals von sehr verschiedener Natur zu sein. Ungünstiger stellt sich die Sache bei der Doppelserie, die bei Herrn Real ganz fehlt. Auch zeigen die von Herrn Real angegebenen Kantenserien ganz andere Schwingungsdifferenzen als die obigen.

Von entschiedener Bedeutung für die Frage, ob das Spektrum ein Schwefel- oder ein Schwefelverbindungsspektrum ist, würde die Bestätigung der von Salet ausgesprochenen Meinung sein, daß das Spektrum mit dem Absorptionsspektrum des Schwefeldampfes identisch ist. Die bisherigen Untersuchungen gestatten keine Entscheidung der Frage. Vielleicht werden die von Herrn Graham[8]) angekündigten genaueren Messungen eine solche herbeiführen. Wenn sich die Ansicht bestätigen sollte, ist die Entstehung des Spektrums durch die Abkühlung der Flamme verständlich; in der Tat scheidet sich der Schwefel dort aus, was sich bei nicht allzu kleinen Mengen Schwefelwasserstoff leicht zeigen läßt.

Literatur.

1) K. S. Kristensen, Fysisk Tidsskrift **9.** 139. 1911, auch Beiblätter **35.** 1205. 1911.

2) G. Salet, Comptes rendus **73.** 559. 1871, auch Thèses présentées à la faculté des Sciences Paris sur les spectres des métalloides 1872.

3) Mulder, Journ. pract. Chem. **91.** 112. 1864.

4) W. Vogel, Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft **8.** 97.

5) J. M. Eder und E. Valenta, Denkschr. der mathem.-naturwissenschaftl. Klasse der K. Akademie der Wissenschaft, Wien, **67.** 1898, auch „Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse", S. 278. Wien 1904.

6) H. Kayser und C. Runge, Über die Spektren der Elemente. Abhandl. Berliner Akad. 1888 u. 1890.

7) E. Real, Das Bandenspektrum des Schwefels. Diss. Bonn 1906.

8) J. I. Graham, Proc. Roy. Soc. A. **84.** 311. 1911.

Kopenhagen, Finseninstitut.
Dezember 1911.

Eingegangen am 31. Dezember 1911.

Das Moorelicht.

Von

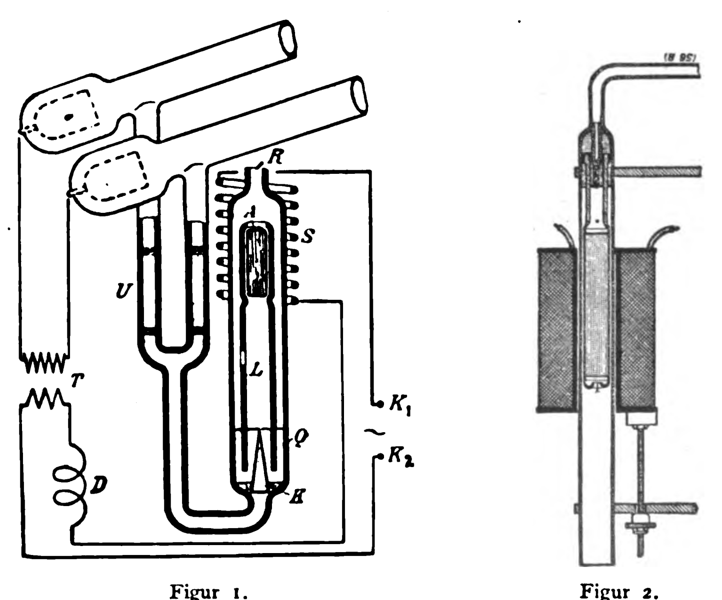
Paul Ritter von Schrott, Wien.

Mit 4 Figuren.

Den Amerikanern war es vorbehalten, das Geißlerrohr aus einem physikalischen Experimente zu einer praktisch verwendbaren Lichtquelle umzugestalten. Am 22. April 1896 konnte D. M. Farlan Moore dem „American Institute of Electric Engineers“ seine ersten Beobachtungen über Raumbeleuchtung mit Vakuumröhrenlicht mitteilen. Mittlerweile hat die Technik dieser Beleuchtung große Fortschritte gemacht, so daß das Moorelicht heute eine vollwertige Lichtquelle der Praxis geworden ist. Die technischen Schwierigkeiten der Herstellung bestanden anfangs in dem Hartwerden der Röhren. Jede Vakuumröhre erhöht bei Stromdurchgang ihr Vakuum, sie wird hart. Nun ist aber die Leitfähigkeit verdünnter Gase vom Vakuum derart abhängig, daß es ein Vakuum der höchsten Leitfähigkeit gibt; sowohl bei größerem als auch bei geringerem Vakuum ist die Leitfähigkeit, demnach auch der hindurchgehende Strom und auch die Lichtstärke geringer. Man muß also das Vakuum der Röhre nahe diesem kritischen Punkte halten. Dies geschieht durch ein Regulierventil (Figur 1 und 2). Die Enden des Vakuumrohres sind mit einem zweiten Rohre *U* in Verbindung, dessen Mündung *K* durch ein luftdicht eingekittetes in eine Spitze auslaufendes Stück sehr dichter Kohle abgeschlossen ist. Diese Kohle ist von Quecksilber Q umgeben. In das Quecksilber taucht ein bei *L* mit einer Öffnung versehenes Glasrohr, welches oben bei *A* einen Anker aus Weicheisendrähten besitzt. Dieser Anker kann durch das Solenoid *S* je nach der Stärke des hindurchgehenden Stromes gehoben oder gesenkt werden und mit dem Anker das Rohr *L*. Wird durch Heben des Ankers *A* also bei höherer Stromstärke durch gleichzeitiges Sinken des Quecksilberspiegels die Spitze der Kohle frei, so drängt durch den äußeren Überdruck bei *R* das zur Füllung des Vakuumrohres bestimmte Gas bei *K* durch die Kohlenspitze in das Rohr nach und verringert das Vakuum.

Für Beleuchtungsanlagen sind die Mooreröhren bis zu 100 m

lang, sie werden aus einzelnen Stücken an Ort und Stelle zusammengeschmolzen. Die Spannung beträgt je nach der Länge der Rohre bis zu 10000 Volt, und zwar wird niedergespannter Wechselstrom mittels eigener kleiner Transformatoren in hohe Spannung umgewandelt, wobei die Anordnung in der Weise getroffen wird, daß ein Berühren der lebensgefährlichen hohen Spannung unmöglich wird.



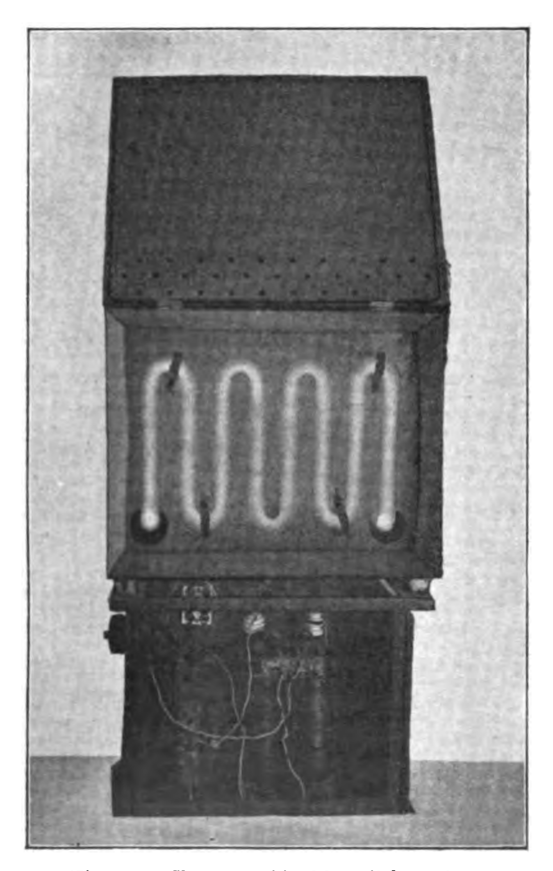
Figur 1. Schaltungsschema.

Figur 2. Querschnitt des Vakuum-Regulators.

Durch die Einführung von Stickstoff in das Vakuumrohr erhält das Licht eine gelbrosa Färbung und findet dieses speziell als Reklamebeleuchtung in Auslagen usw. Anwendung. Von großem Interesse für photographische Zwecke ist jedoch das weiße Moorelicht, welches durch Einführung von Kohlensäure in das Vakuumrohr erhalten wird. Dasselbe hat eine rein weiße Färbung und soll dem Tageslichte in bezug auf Unterscheidung von Farbennuancen vollkommen gleichwertig sein. Es erschien von Interesse festzustellen, inwieweit diere Tatsache zutreffend sei und wurde deshalb eine genaue Untersuchung in dieser Richtung angestellt.

Zur Verfügung stand eine kleine transportable Anlage für weißes Licht mit ca. 5 m Rohr und 250 HK Helligkeit (Figur 3). Im unteren Teile ist der Transformator und die Drosselspule zu sehen, während die Elektroden und das Regulierventil hinten liegen.

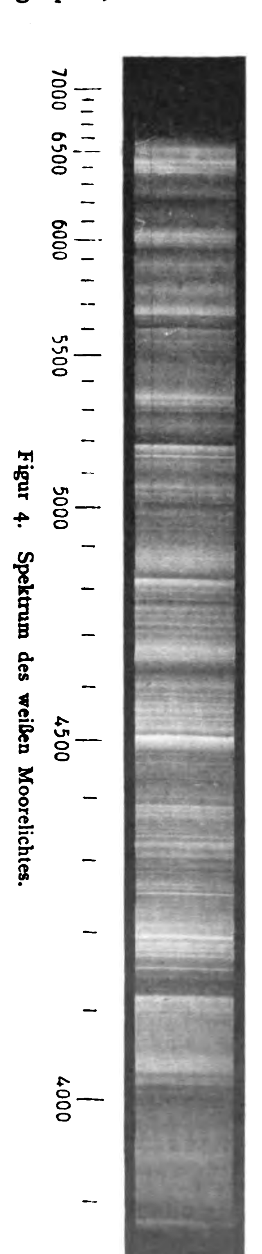
Bezüglich der spektralen Beschaffenheit des weißen Moorelichtes kann man schon bei einem Spektralapparate mit mäßiger Dispersion erkennen, daß das Spektrum aus einer Anzahl dicht nebeneinanderliegender Banden, durchsetzt mit mehr oder weniger feinen Linien



Figur 3. Transportable Moorelicht-Anlage.

besteht. Diese Banden erstrecken sich über das ganze sichtbare Spektrum. Behufs objektiver Darstellung des Spektrums wurde der Apparat vor dem großen Glasspektrographen der k. k. graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien aufgestellt, so zwar, daß eine der leuchtenden Röhren in einer Entfernung von 40 cm vor den Spalt des Spektrographen zu stehen kam, und zwar ohne Einschaltung eines Kondensors und auf einer panchromatischen Platte (Pinacyanol + Orthochrom) photographiert.

Dabei resultierte die in Figur 4 reproduzierte Spektrumphotographie, welche durch die eingetragene Wellenlängenskala orientiert ist. Das Spektrum im Rot erstreckt sich in Wirklichkeit weiter in den langwelligen Spektralbezirk als die Figur zeigt, weil die Rotempfindlichkeit der verwendeten Platte für den Bezirk über die Wellenlänge 6700 nur gering ist. Die Verteilung der Banden und Linien in diesem Spektrum der Vakuum-Kohlensäureröhren ist sehr charakteristisch und keiner Art weißen Kohlen-Bogenlichtes auch nur entfernt ähnlich. Es weist keine das Kolorit gegenüber dem weißen Tageslichte wesentlich verändernde Lücken oder Maxima auf. Immerhin ist das Orangegelb etwas schwächer vertreten als das sehr helle Gelb und Grün, andererseits fallen helle Banden im Violett in der Gegend von λ 4000—4100 und im Blau auf, welche bewirken, daß das Licht für gewöhnliche photographische Platten sich ziemlich aktinisch erweist.



Figur 4. Spektrum des weißen Moorelichtes.

Um die relative Aktinität in der roten, grünen, und blauen Zone mit Rücksicht auf die Verwendung als Lichtquelle für Dreifarbenphotographie zu bestimmen, wurden drei panchromatische Platten (Imperialplatten mit Pinachrom) im Ederschen Röhrenphotometer hinter Königschen Dreifarbenfiltern in der Weise belichtet, daß auf eine weiße Papierfläche exponiert wurde, welche durch Tageslicht, bzw. weißes Moorelicht und weißes Effektbogenlicht beleuchtet war. Die bei gleicher langer Belichtungszeit und Entwicklung der drei Platten sich zeigenden Photometergrade hinter den verschiedenen Filtern, ergaben die relative Aktinität der verschieden farbigen Lichtzonen. Die Wirkung des blauen Lichtes, gleich 100 gesetzt, ergab sich bei:

	blau	grün	rot
Tageslicht (neblig)	100	13,4	6,9
weißes Moorelicht	100	17,4	6
weißes Effektbogenlicht (Barium)	100	21,5	14,5

Es ist aus diesen Zahlen ersichtlich, daß das Moorelicht dem weißen Tageslichte in der Zusammensetzung sehr ähnlich, jedoch etwas mehr blau-grünstichig ist, während das weiße Effektlicht beträchtliche Rotstichigkeit aufweist.

Zur weiteren Kontrolle wurde eine Farbentafel nach Hübl bei Beleuchtung mit Tageslicht und den erwähnten Lichtquellen auf panchromatischen Platten aufgenommen. Diese Probe erwies sich als weniger genau, da keine der drei Aufnahmen im Deckungsverhältnis der Farben untereinander besondere Unterschiede aufwies. Schließlich wurde eine Autochromaufnahme, und zwar eine Farbenreproduktion der k. k. Hof- und Staatsdruckerei nach einem Gemälde von Olga Wiesinger Florian „Fallendes Laub" bei Tageslicht und weißem Moorelicht unter Verwendung desselben gewöhnlichen Autochrom-Gelbfilters aufgenommen. Es zeigte sich bei der Moorelichtaufnahme ein leichter doch deutlich wahrnehmbarer Grünstich. Es wird durch dieses Resultat der Befund bei Bestimmung der relativen Aktinität bestätigt, daß die Lichtfarbe etwas in Grün überwiegt und erscheint dasselbe darum besonders interessant, weil es zeigt, daß wir in der Autochromplatte ein feines Reagens auf Farbedifferenzen besitzen, welches überdies in seiner Anwendung sehr einfach ist, da eine Aufnahme desselben Objektes in Beleuchtung mit den zu vergleichenden Lichtquellen, bei Durchsicht jede Farbedifferenz deutlich hervortreten läßt. Die zur Verfügung stehende transportable Moorelicht-Anlage wurde einer praktischen Untersuchung auch in der Hinsicht unterzogen, daß sie als Lichtquelle bei der Retouche von drei Farbennegativen nach dem Original verwendet wurde. Hier zeigte sich die Lichtquelle vollkommen entsprechend; doch war das Licht etwas kälter als das Tageslicht, was gegenüber der Rotstichigkeit fast aller anderen überhaupt brauchbaren Lichtquellen, eher als ein Vorteil erscheint; definitive Resultate in dieser Richtung sind erst bei der Fortsetzung der Versuche abzuwarten.

Was die Ökonomie des Moorelichtes anbelangt, so ist der spez. Verbrauch des gelben Moorelichtes zirka derselbe wie bei

Metallfadenlampen (1,1 Watt per 1 HK), während das weiße Moorelicht ungefähr der Kohlenfadenlampe (3,4 Watt per 1 HK) gleich kommt.

(Eingegangen 4. Februar 1912.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

Henri Silbermann. Fortschritte auf dem Gebiete der photo- und chemigraphischen Reproduktionsverfahren. 1877 bis 1906. Bd. I: Methoden und Verfahren der Photographie (287 S. mit 112 Abb.); Bd. II: Methoden und Verfahren der Chemigraphie (458 S. mit 308 Abb.). Leipzig, L. Degener.

Mit außerordentlichem Fleiß hat der Verf. die gesamte zerstreute Patentliteratur gesammelt und gesichtet; durch diese sorgfältige Arbeit ist ein Werk entstanden, das sowohl eine sehr wichtige Ergänzung des photo- und chemigraphischen Bücherschatzes, wie auch ein vortreffliches Anregungsmittel für weitere praktische Arbeit darstellt; wenn es auch in erster Linie die Interessensphären des Praktikers umschließt, so wird es doch nicht weniger dem in wissenschaftlicher Richtung arbeitenden Photochemiker eine Quelle wertvollsten Materials darbieten.

Karl Schaum.

D. Vorländer und **H. Hauswaldt.** Achsenbilder flüssiger Krystalle. Aus den „Abh. d. Leop. Carol. Akad. Halle. Mit 19 Tafeln. Halle 1909.

Die Verf. haben den Nachweis erbracht, daß die flüssigen Kristalle in ihren Grundformen einachsig sind und belegen ihre Forschungsergebnisse durch vortreffliche photographische Aufnahmen, die meist in dem Licht der grünen Hg-Linie λ 546,1 gemacht wurden. Die schönen Tafeln bilden, wie auch der Hauswaldtsche Atlas der Interferenzerscheinungen fester Kristalle, Gedenkblätter für den hochverdienten, selbstlosen Forscher H. Hauswaldt, der uns inzwischen entrissen wurde.

Karl Schaum.

Orthochromatic filters. 33 S. mit zahlreichen Abbild. und Tafeln. Wratten & Wainwright, Croydon, England.

Die um die Fabrikation rotempfindlicher und panchromatischer Platten hochverdiente Firma gibt eine wertvolle Übersicht über die Wirkungsweise und Anwendung ihrer Lichtfilter. Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XI. Band. 1912. Heft 2.

Über den Becquerel-Effekt in Uranylsulfat-, Chininsulfat- und Chlorophyllösungen.

Von

Alexander Samsonow.

(Heidelberger Inaugural-Dissertation.)

Mit 11 Figuren.

Einleitung.

Als Becquerel-Effekt*) bezeichnet man folgende Erscheinung: Wenn wir in einen Elektrolyten zwei Elektroden eintauchen, die eine belichten, die andere im Dunkeln halten, so ändert sich die Potentialdifferenz beider. Becquerel[1]) hat den Effekt zuerst beobachtet, indem er zwei chemisch aufeinander wirkende Elektrolyte übereinander schichtete und die Trennungsfläche belichtete. Wenn die in die Elektrolyte eintauchenden Elektroden durch ein Galvanometer verbunden waren, trat beim Belichten ein Strom auf. Später hat Becquerel denselben Effekt beim Belichten von Elektroden, die in Elektrolyte eintauchten, gefunden. Ganz allgemein ist für die Ausbildung des Effekts die Belichtung der Grenzschicht zweier Substanzen notwendig, und wir können zwei Fälle unterscheiden, je nachdem die Elektrodenflüssigkeit oder die Elektrode selbst empfindlich ist. Es hat sich schon früh ergeben, daß reine Metalloberflächen selbst nie empfindlich sind, das Metall muß vielmehr an seiner Oberfläche entweder oxydiert oder sonstwie chemisch verändert sein. Auf Grund der Versuche von Becquerel sind von ihm selbst und auch von Rigollot, Pellat, Gouy und andere

*) Die Bezeichnung Becquerel-Effekt stammt von C. Ries[2]), in dessen Buche: „Das Licht in seinen elektrischen und magnetischen Wirkungen" auch die ganze Literatur über den Becquerel-Effekt bis zum Jahre 1908 zusammengestellt ist.

verschiedene Aktinometer konstruiert worden, die zuweilen der Praxis gute Dienste erweisen konnten.

Der erste erfolgreiche Versuch, die Sache quantitativ darzustellen, ist von Luggin[3]) gemacht worden. Er hat durch Polarisation der Elektrode den Potentialhub zu kompensieren versucht, der durch Belichten von Bromsilberschichten auf Platinelektroden, Bromkaliumlösung als Elektrolyt, entstanden war. Die dazu nötige Strommenge ist als ein Maß anzusehen für die Strommenge, welche sonst vom Bromsilber abgegeben würde. Mit anderen Worten: der Photostrom entsteht, weil sich das Bromsilber zersetzt und der Bromdruck infolgedessen sich (nicht der elektrolytische Lösungsdruck wie bei Baur, siehe weiter unten) ändert. Der Photostrom ist somit als ein Maß für die Geschwindigkeit der, relativ langsam verlaufenden, chemischen Reaktion anzusehen.

Meyer Wildermann[4]) hat in einer Reihe von Arbeiten die Frage von einem anderen Gesichtspunkte behandelt. Er wollte bei Becquerel-Ketten die Änderung des chemischen und des damit verbundenen elektromotorischen Potentials messen, um auf diese Weise zur Lösung allgemeiner photochemischer Probleme zu gelangen. Er setzte die gemessene, „neue konstante“ EMK. gleich Stromstärke × Widerstand, ohne zu berücksichtigen, daß die EMK. vom Widerstand abhängen kann. Im letzten Umstand lag nun der Fehler, wie Goldmann später nachgewiesen hat. Durch Änderung des Widerstandes ändert sich die zu messende EMK.; damit fallen auch alle Schlüsse, die Wildermann aus seinen Messungen gezogen hat, fort, wie Goldmann nachweist, und nach ihm auch Ries annimmt.

In seiner Arbeit „Über lichtelektrische Farbstoffzellen“ hat Goldmann[5]) den Becquerel-Effekt an Zellen untersucht, bei denen nicht die Elektrode (mit Oxyd oder Salz belegtes Metall), sondern die Elektrodenflüssigkeit empfindlich ist. Beim Belichten erfolgt eine positive Aufladung der Elektrode. In weiten Grenzen stellt sich nicht die elektromotorische Kraft, sondern die Stromstärke als konstant heraus. Auch stimmen die elektromotorischen Messungen mit der Deutung des Vorganges als einer Aufladung vollständig überein. Goldmann nimmt an, daß eine Aufladung durch den positiven Rest der ihrer negativen Ladungen beraubten Farbstoffmolekel erfolgt. Mit einer Ausnahme waren die untersuchten Farbstoffe fluoreszenzfähig und zeigten alle den maximalen Effekt in Spektralbereichen starker selektiver Absorption.

In den Arbeiten von Goldmann und von Luggin finden sich somit die Grundlagen der Theorie und Praxis des Becquerel-Effekts. Beide Arbeiten fassen den Vorgang als eine Art Polarisation der Elektrode durch Licht auf.

In einer Arbeit „Über ein Modell der Kohlensäure-Assimilation" berichtet Baur[6]) über den lichtelektrischen Effekt an Uransalzlösungen. Baurs theoretischer Standpunkt nähert sich im wesentlichen den Auseinandersetzungen Meyer Wildermanns.

Baur nimmt an, daß wir eine Oxydations-Reduktionskette vor uns haben, die dadurch zustande kommt, daß eine Ionengattung durch Absorption von Lichtenergie auf ein höheres chemisches Potential gebracht worden ist. Wenn dies die Uranylionen wären, so würden wir notwendigerweise die belichtete Elektrode als Kathode haben, denn durch Erhöhen ihres chemischen Potentials würden die Uranylionen zu einem stärkeren Oxydationsmittel werden. Da die belichtete Elektrode stets zur Anode wird, nimmt Baur an, daß es vornehmlich die Uranoionen seien, die den Potentialhub verursachen. Durch Aufnahme eines Lichtinhaltes würden die Uranoionen zu einem stärkeren Reduktionsmittel und die belichtete Elektrode zur Anode.

In der Dissertation von Titlestad,[7]) die diese Photo-Voltakette unter Beibehaltung des Gesichtspunktes von Baur ausführlich behandelt, stellte sich heraus, daß diese Photo-Voltaketten dem Massenwirkungsgesetz nicht folgen. Dies wird dadurch erklärt, daß der Lichtinhalt, das heißt die von der Molekel aufgenommene Energiemenge, von der Konzentration abhängt, und zwar muß die Änderung der Lichtsaugung in viel höherem Maße erfolgen, als das den Abweichungen vom Beerschen Gesetze[8]) zufolge eintreten sollte. Eine solche Änderung der Lichtsaugung könnte man sich meines Erachtens ohne Änderung des Absorptionsmechanismus, das heißt des Absorptionsspektrums, kaum denken. Titlestad untersuchte auch die Abhängigkeit der Wirkung von der Wellenlänge. Dabei stellte sich heraus, daß die maximale Wirkung nicht mit den Absorptionsbanden des Uranospektrums zusammenhängt. Merkwürdigerweise stimmt die maximale Wirkung mit der selektiven Absorption der Uranylsalze im Blau und Violett überein, wie aus den von Titlestad angegebenen Kurven zu ersehen ist.

Die Uranylsalze sind schon früher von Dewar auf den Becquerel-Effekt geprüft worden. Dewar[9]) fand, daß das Uranyltartrat eines der für den Becquerel-Effekt empfindlichsten Salze darstellt. In

seiner Arbeit berichtet er wenig über den Gang seiner Messungen, die wohl hauptsächlich qualitativer Natur waren, wohl aber ist schon ihm folgende Tatsache aufgefallen: „We have thus an anomalous kind of battery, where the available elektromotive force increases with resistense.“ Dewar hat also offenbar den Becquerel-Effekt in einer Weise aufgefaßt, wie das später Luggin und Goldmann taten. Übrigens ist dies von Dewar ganz allgemein ausgesprochen, und es ist aus der Abhandlung nicht zu ersehen, ob die Uranylpotentiale speziell in dieser Hinsicht geprüft wurden.

Luther und Michie[10]) suchten unabhängig von Baur und Titlestad nach der Wirkung des Lichtes auf Uranylpotentiale, konnten aber eine solche nicht finden. Es schien mir von Interesse zu prüfen, ob die Baursche Auffassung bei den von ihm gemessenen Uranyl Urano-Photopotentialen durchführbar ist, und ob wir hier tatsächlich etwas Neues im Vergleich zu den Goldmannschen und Lugginschen Zellen haben. Diese Untersuchung bildet einen Teil der vorliegenden Arbeit. Außerdem habe ich auf Grund einiger allgemeiner Anschauungen nach dem Becquerel-Effekt bei Chlorophyll- und Chininsulfatlösungen gesucht und ihn auch gefunden. Der Befund beim Chlorophyll dürfte wohl von besonderem Interesse sein, wegen der Rolle, die das Blattgrün im Leben der Pflanzen spielt.

Der Becquerel-Effekt in Uranylsulfatlösungen.

Wie oben gesagt, drängen schon einige Angaben von Baur und Titlestad dazu, den Effekt den Uranylsalzen zuzuschreiben. Eine Änderung des chemischen Potentials als Grund des Photoeffekts würde dann zu verwerfen sein, wegen des negativen Vorzeichens der belichteten Elektrode; denn man wird sich kaum entschließen, dem Lichte eine Energieverminderung zuzuschreiben.

Ich begann damit, den Baurschen Versuch zu reproduzieren. Die hierher gehörigen Versuche sind in dieser Zeitschrift[10a]) veröffentlicht worden; sie wurden mit einem Galvanometer ausgeführt, indem der lichtelektrische Strom gemessen wurde. Diese Versuche ließen einen Aufladungsvorgang vermuten; siehe hierüber die zitierte Abhandlung in dieser Zeitschrift und die Heidelberger Dissertation (Leipzig, J. A. Barth).

Zur näheren Begründung wurden weitere Versuche ausgeführt;

galvanometrische Messungen erwiesen sich dabei als unzuverlässig. Längerer Stromschluß verursachte eine dauernde Änderung des Dunkelwertes des Potentials; es stellte sich in diesem Falle als unmöglich heraus, die Unabhängigkeit der Stromstärke vom Widerstand zu untersuchen. Es ist leicht ersichtlich, daß der Photostrom nicht nur einen Ausgleich der entstehenden Aufladungen, sondern auch eine Elektrolyse zur Folge haben kann. Wir könnten uns das entstandene Photoelement gesondert von der Zelle vorstellen, die dann beim Stromdurchgang als elektrolytisches Gefäß fungiert, wobei das Potential der Elektroden, wegen der Oxydation an der einen und der Reduktion an der anderen, eine Änderung erfahren muß.

Es blieb also nichts anderes übrig, als eine Aufklärung über den Mechanismus des Vorganges in weiteren Potentialmessungen unter Benutzung eines empfindlichen Elektrometers zu suchen.

Als Meßinstrument diente ein Dolezalek sches Binantenelektrometer für Spiegelablesung der Firma G. Bartels in Göttingen. Die Nadelhälften waren durch eine Batterie kleiner Akkumulatoren auf $\pm$ 80 Volt geladen und konstant gehalten. Die Empfindlichkeit der Anordnung war etwa 1 mm pro MV. Das Instrument zeigte eine beständige, aber stetige Abnahme der Empfindlichkeit, und zwar von 86—114 mm auf 0,1 Volt.

Vermutlich ist dieser Umstand auf eine allmähliche Formänderung der Nadel zurückzuführen.

Das Elektrometer war gegen Wärmestrahlung durch einen mit Watte dick belegten Pappmantel geschützt, der äußerlich mit Stanniol beklebt war, um elektrostatische Einwirkung auszuschließen. Auch vor Luftströmungen mußte das Instrument geschützt werden, indem alle Öffnungen im Mantel, durch welche die Leitungen durchgelegt waren, mit Watte zugestopft wurden. Die Leitungen zum Elektrometer waren in Paraffin und metallische Röhren eingebettet. Bei diesen Vorsichtsmaßregeln war der Nullpunkt fast konstant und wies bloß einen kleinen, nahezu linearen Gang auf, so daß der Nullpunkt durch zeitweise Ableitung zur Ruhelage und Interpolation für jeden Zeitpunkt ermittelt werden konnte.

Die Zelle bestand aus einem Leyboldschen Glastrog, in welchem die Vorderwand fehlte. Statt deren wurde die platinierte Glaselektrode mit Kolophoniumwachs aufgekittet, so daß die Beleuchtung stets durch die Elektrode erfolgte, das Lichtfeld war also wenigstens

an der Elektrode selbst eindeutig definiert. In den Glastrog tauchte ein Hebergefäß, das stets mit derselben Lösung, wie die Zelle, gefüllt war. Das Hebergefäß war mit dem Heber der Vergleichselektrode ($^1/_{10}$-n. KCl-Kalomelelektrode) verbunden. Die Zelle selbst stand in einem mit einem photographischen Verschluß versehenen Kasten. Die Wärmestrahlen wurden durch einen mit Wasser gefüllten Glastrog absorbiert.

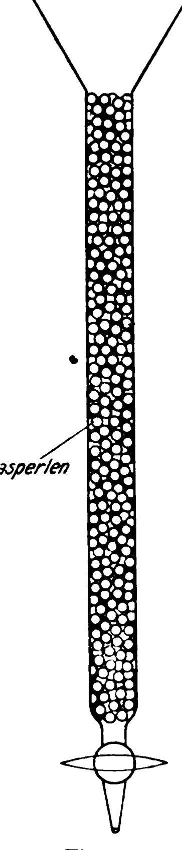
Besondere Sorgfalt wurde auf die Herstellung der Elektroden verwendet. Sie bestanden aus 4 × 10 cm großen 4 mm dicken Spiegelglasplatten. Vor dem Einbrennen wurden sie mit Seife und Bürste gereinigt, dann sorgfältig getrocknet. Zwischen zwei solche Glasplatten wurde eine kapillare Schicht von „Glanzplatin" der Frankfurter Gold- und Silberscheideanstalt gedrückt, das ausgelaufene Glanzplatin sorgfältig mit Watte abgetupft und die Platten auseinander gezogen. Das Einbrennen geschah in einem elektrischen Ofen, bei mäßiger Rotglut, wobei darauf zu achten war, daß das Glas nicht zum Schmelzen kam, weil darunter der eingebrannte Platinspiegel litt. Die Durchlässigkeit der erzeugten Spiegel wurde mit dem Martensschen Schwärzungsmesser gemessen, und zwar an drei verschiedenen Stellen. Die zu ungleichmäßigen oder zu wenig durchlässigen Spiegel wurden verworfen.

Die zu messenden Platten wurden in den Tubus zur Messung geschoben.

Die Messungen an Uranylsulfatzellen wurden sämtlich mit der Elektrode Nr. 3 ausgeführt; die mit Chlorophyllösungen und Chininsulfat mit Nr. 2. Zur Beleuchtung diente auch bei diesen Versuchen die Projektions-Nernstlampe, wo nicht anders angegeben wird.

Wegen der leichten Oxydierbarkeit der Uranosalze mußten die Lösungen beständig kontrolliert werden, indem sie mit Permanganat titriert wurden. Die gesamte Uranomenge ist durch Reduktion nach Zimmermann und abermalige Titration bestimmt worden. Zum Reoxydieren der überreduzierten Lösung wurde nicht nach Titlestad durch Glaswolle filtriert, sondern ein in Figur 1 gezeichneter „Oxydator" gebaut, der ein schnelleres Arbeiten ermöglichte. Die Genauigkeit der Methode läßt sich nach folgenden Zahlen beurteilen: Auf je 50 ccm reduzierter Lösung kamen 31,4, 32,1, 31,2, 31,5, 31,4 von 0,0758-n. Permanganatlösung. Die gebrauchten Lösungen sind nach den Angaben von Titlestad von Spuren Salpetersäure befreit worden. Das Uranosulfat wurde durch elektrolytische Reduk-

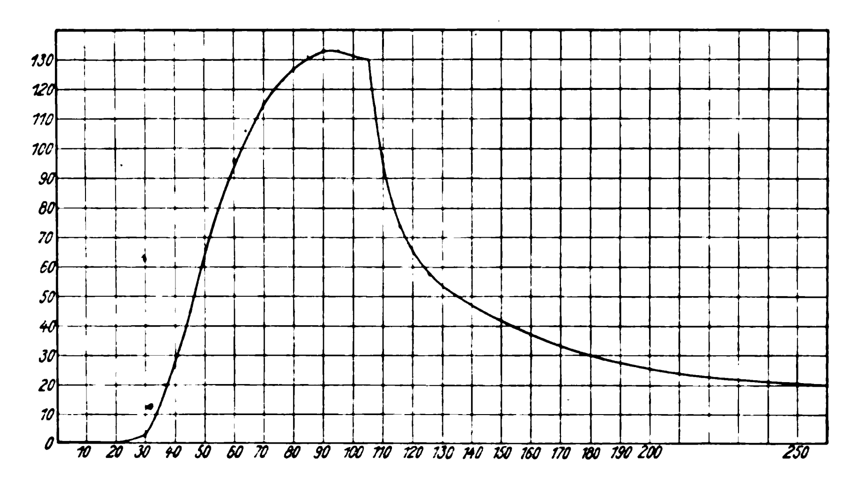
tion dargestellt. Trotz aller Vorsichtsmaßregeln hielten sich meine Lösungen bei weitem nicht so konstant, wie die von Titlestad, und zwar sowohl in den Vorratsflaschen, wie auch in den luftfrei zugekitteten fertigen Zellen. Dies könnte auf das Vorhandensein von Spuren anderer Verunreinigungen, z. B. Eisen, zurückzuführen sein. Die Vorratsflasche enthielt Uranosulfat unter Kohlensäuredruck. Die Zelle war mit Röhrchen versehen, durch welche nach dem Füllen und Zusammenstellen Kohlensäure geleitet wurde. Die Zelle war mit Kolophoniumwachs gedichtet. Die Reproduzierbarkeit war eine sehr große bei derselben Zelle und derselben Füllung, auch fallen die Kurven in ihrem ganzen Verlauf bei gleichen Umständen zusammen. Alle vergleichenden Versuche sind mit derselben Zelle ausgeführt. Im allgemeinen sind nur die Versuche verwertet worden, bei denen das Potential im Dunkeln fast genau auf Null zurückging, und die Lösungen sich nur wenig bei der Versuchsreihe oxydiert hatten.



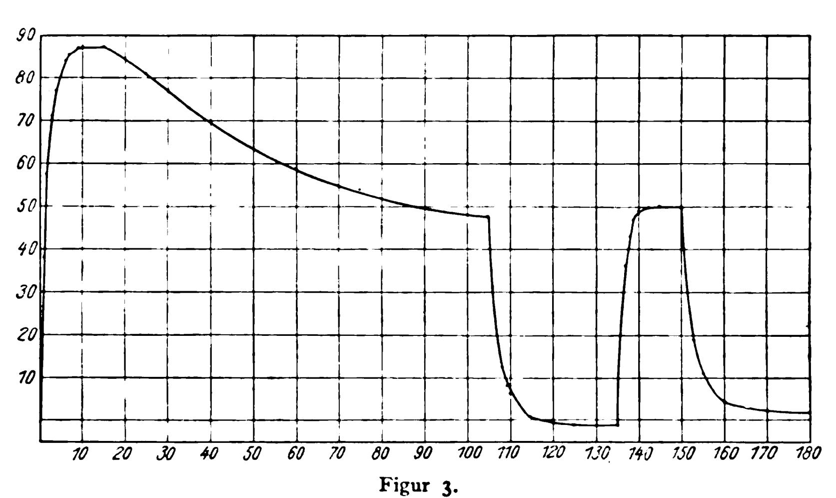
Figur 1.

Wie schon aus den Vorversuchen hervorgeht, geben Uranolösungen keinen Effekt. Bei Versuchen mit verdünnteren Lösungen ergab sich, daß reine Uranyllösungen auch aktinoelektrisch unempfindlich sind, und daß eine Spur von Uranosalz zur Ausbildung des Effekts notwendig ist. Eine Uranyllösung, die vom ersten Tropfen Permanganat gefärbt wird, gibt im allgemeinen keinen Effekt. Wenn wir eine solche Zelle belichten, bleibt das Potential eine Zeitlang auf dem Dunkelwert, dann gibt es einen kleinen Anstieg, auf welchem sofort der normale Effekt folgt. In der Figur 2 ist solch ein Fall wiedergegeben. Wenn wir nun nach dem Versuch den Gehalt an Uranosalz prüfen, so ergibt sich, daß die Lösung jetzt zwei bis drei Tropfen Permanganat verbraucht. Das Verhalten der Urano- und Uranylsalze ist also insofern verschieden, als Spuren von Uranyl nicht genügen, um eine Uranolösung empfindlich zu machen, während bei Uranyllösungen eine minimale Menge von Uranosalz zur Erzielung der Effekte ausreicht.

Normale Zellen zeigten einen Anstieg vom Anfang der Belichtung an bis zu einem Maximum, das bei größeren Lichtstärken schon in 3—4 Minuten erreicht wurde. Von diesem Punkte an



Figur 2.
0,2 n. U^{VI}. Nernstlampe 20 cm. 1'*) = 0,00086 Volt, 1' = 1 Min.



Figur 3.
0,145 n. U^{IV}, 0,0557 n. U^{VI}. Nernstlampe 40 cm. 1' = 0,00086 Volt, 1' = 1 Min.

begann bei weiterem Belichten ein Sinken des Potentials; diese Erscheinung habe ich schon bei Verwendung des Galvanometers beobachtet; dort konnte man aber vermuten, daß ein öfterer Strom-

*) 1' bedeutet: 1 Teilstrich.

schluß eine Polarisierung der Zelle zur Folge haben könnte. Bei den statischen Messungen fällt diese Möglichkeit fort. Ich bezeichne jene Erscheinung als Ermüdung. Ein Zurückgehen unter den Anfangspunkt nach dem Verdunkeln habe ich selbst bei stark ermüdeten Zellen niemals beobachtet. Die Wirkung der Ermüdung dauert aber eine längere Zeit an, wie aus dem Belichten einer vorher ermüdeten, dann verdunkelten Zelle hervorgeht, wobei das neue Maximum entweder den letzten unmittelbar vor Beginn der Verdunkelung angezeigten Wert erreicht oder ihn nur wenig überschreitet (Figur 3). Auch zeigen Zellen, die bei Tageslicht gefüllt waren, ihre normale Empfindlichkeit erst nach längerem Stehen im Dunkeln. Daß der Vorgang nicht auf eine chemische Änderung der Lösung zurückzuführen ist, macht der Umstand wahrscheinlich, daß die Ermüdung sowohl in „reinen" sich reduzierenden Uranylsulfatlösungen, als in sich oxydierenden uranoreicheren Gemischen zu beobachten ist.

Wie Goldmann in seiner Arbeit zeigte, ist zunächst anzunehmen, daß wir im Falle eines Aufladungsvorganges die Anstiegkurve durch folgende Gleichung ausdrücken könnten:

$$\frac{dV}{dt} = K(V\max - V) \qquad (1)$$

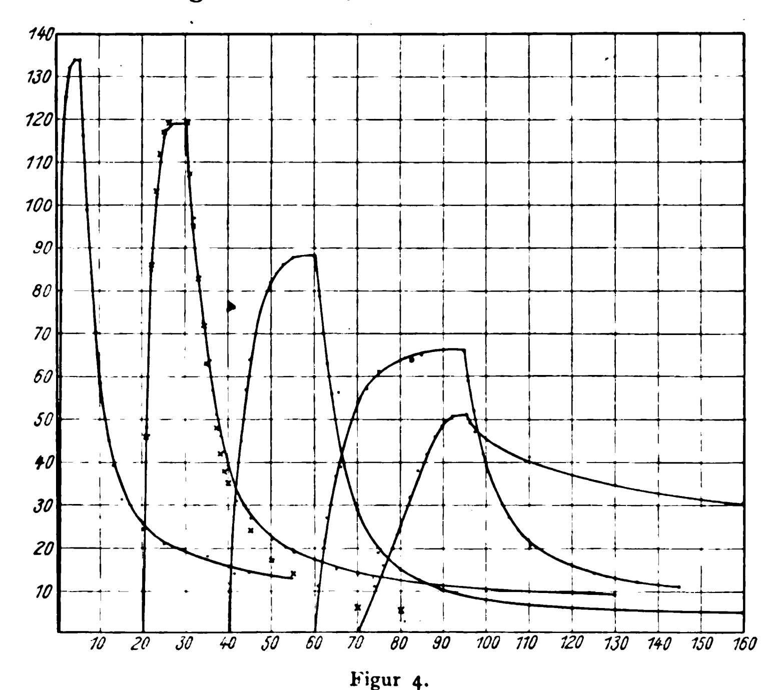
Ich habe versucht, die von mir erhaltenen Kurven nach dieser Formel auszurechnen und erhielt dann folgende Tabelle 1, die aus der Kurve (Figur 4, 2) erhalten ist.

Tabelle 1.

Zeit	Konst.	V
0	232	2,75
1′	276	1,96
2′	391	1,33
3′	339	0,577
4′	321	0,287

Wie zu ersehen ist, zeigen die Zahlen einen bestimmten Gang, und zwar hat die Geschwindigkeitskonstante in der zweiten Minute ein Maximum erreicht. Bei einigen Kurven zeigt die Geschwindigkeit selbst ein Maximum, wie in den Kurven (Figur 9), welche eine deutliche Inflexion erkennen lassen. Es scheint, als wenn das Maximum der Geschwindigkeit, das sonst beim Nullpunkt liegen sollte, mit einer Verspätung einträte. Diesen Umstand kann man vielleicht folgendermaßen erklären: Die Goldmannschen Farbstoffe absor-

bieren das wirksame Licht in einem sehr viel höheren Maße als meine verdünnten Uranylsulfatlösungen. Goldmann hat daher eine relativ dünne wirksame Schicht. Bei meinen Versuchen wird wahrscheinlich der ganze Gefäßinhalt einen Anteil an dem Potentialzuwachs haben. Bei Goldmann entstehen Ladungen bloß in der an die Elektroden angrenzenden Schicht. Bei meinen Versuchen entstehen sie wohl in der ganzen Zelle, wie ein Versuch mit einem Licht-



Figur 4.

0,0623 n. U^{VI}, 0,0361 n. U^{IV}. 1' = 0,00104 Volt, 1' = 1 Min. Nernstlampe 1) 10 cm, 2) 20 cm, 3) 40 cm, 4) 50 cm, 5) 10 cm $^1/_1$ Uranylsulfatlösung als Lichtfilter. Nernstlampe 20 cm. × × × × × Wiederholung wie 2); die Reproduzierbarkeit bei derselben Füllung der Zelle zeigend.

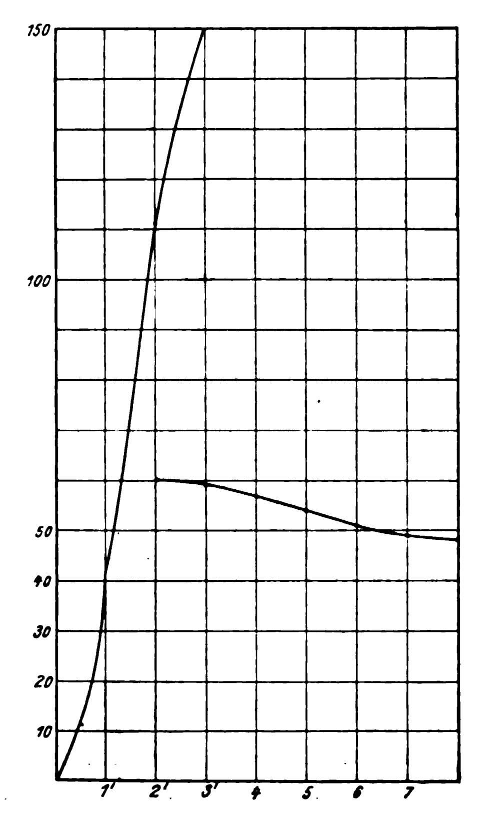
filter aus gesättigter Uranylsalzlösung zeigt: Es ist eine 10 mm dicke Schicht der empfindlichen Lösung nicht genügend, um alle wirksame Strahlen auszuschließen (Figur 4, 5).*)

Die Ladungen entstehen also sowohl in den hinteren wie in den vorderen Schichten, diffundieren allmählich zur Elektrode, und kommen dort um so später an, in je größerer Entfernung sie ge-

*) Diese Kurve bietet noch ein eigentümliches Interesse, man sieht nämlich, wie bei den weniger absorbierbaren Strahlen der Diffusionsvorgang mehr zum Vorschein kommt.

bildet wurden; deshalb erhielt ich z. B. bei der Kurve (Figur 5) in der ersten halben Minute einen Aufstieg um $11^1/_2$, in der zweiten halben um 30 und in der gesamten zweiten Minute um 70 MV.

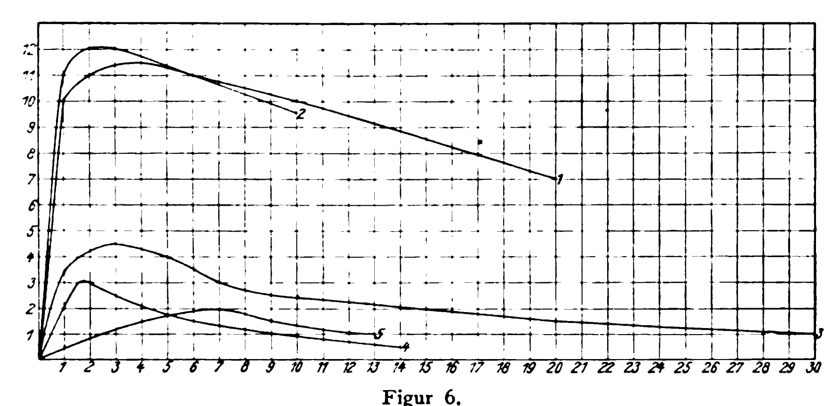
Es lag nun der Gedanke nahe, zu prüfen, ob die erzeugten Ladungen auch tatsächlich längere Zeit nach dem Belichten in der Lösung bestehen könnten. Deshalb wurde an den Dunkelkasten



Figur 5. Quarzlampe 4,5 Amp.
25 cm n. 0,0672 U^{IV}, 0,0317 n. U^{VI}. 200 MV. (1) anklingen, (2) abklingen.

ein photographischer Thornton-Pickardscher Rouleauverschluß angebracht, der Belichtungen abwärts bis $^1/_{100}$ Sekunde gestattete. Sehr kurze Belichtungen ergeben keine Potentialänderungen der Elektrode, doch war, wie die Kurven (Figur 6) zeigen, eine $^1/_{10}$ Sekunde lange Belichtung genügend, um die Elektrode längere Zeit auf 2 MV. zu halten. Erst nach 7 Minuten war in diesem Falle das Maximum erreicht. Bei einer 5 Sekunden langen Belichtung war

das Maximum schon in 2 Minuten erreicht und betrug schon 12 MV. Also ist diese Nachwirkung eine unbestreitbar meßbare Größe und eine unzweifelhaft festgestellte Tatsache. Die Erscheinung ist ziemlich gut reproduzierbar und bleibt nie aus. Diese Tatsachen sowie die Wirksamkeit des Rührens (s. Vorversuche) und die Inflexion der Kurven beim Anstieg lassen den Vorgang nur als eine Aufladung erklären und gestatten einen tieferen Blick in deren Mechanismus zu tun, indem die Entstehung der Ladungen, die wohl mit



Figur 6.
Nernstlampe 10 cm. 0,0654 n. U^{VI}, 0,0328 n. U^{IV}. 1) 5″, 2) 5″, 3) 2″, 4) 1″, 5) $^1/_{10}$″.

dem Verdunkeln aufhört, von dem Vorgang der Aufladung der Elektroden selbst zeitlich und räumlich getrennt wird. Einen einigermaßen analogen Vorgang fand auch Goldmann (s. l. c. S. 492 und Kurve Figur 11).

Wenn wir es mit einem Aufladungsvorgang zu tun haben, sollte man zunächst einfache Proportionalität zwischen Lichtstärke und Anfangsgeschwindigkeit erwarten müssen. Wie folgende Tabelle 2 zeigt, trifft dies bei meinen Versuchen für größere Intervalle nicht zu.

Tabelle 2.

Lichtstärke I	In 1 Minute erreichtes Potential	I. V.
1	99	99
$^1/_4$	43	172
$^1/_{16}$	12	192
$^1/_{25}$	10	250

Die Zahlen sind aus den Kurven 4 entnommen.

Auch diese Zahlen zeigen einen ganz bestimmten Gang, der sich ebenfalls auf die Wirkung hinterer Schichten zurückführen läßt. Das gleiche gilt für die Anwendung des logarithmischen Gesetzes auf die maximale Aufladung; wir erhalten hier folgende Beziehungen

Tabelle 3.

Lichtstärke	Maximale Aufladung	Differenz
1	132	
$^1/_4$	119	13
$^1/_{16}$	88	21

Das Abklingen fügt sich der Formel (1) ebensowenig wie das Anklingen. In erster Linie wird das auf die Nachwirkung zurückzuführen sein. Die Kurve (Figur 9) gibt zum Beispiel in der ersten Minute nach dem Verdunkeln 1 MV. Abfall, in der zweiten 2 MV., in der dritten und vierten je 3 MV., dann wieder 2 MV. pro Minute. Nach $3^1/_2$ Minuten ist deutlich ein Maximum des Abklingens zu sehen, und wir haben somit wieder einen Inflexionspunkt in der Kurve. Wenn man mit dem Fernrohr beobachtet, so ist es ganz deutlich zu sehen, daß das Abklingen nicht sofort nach dem Verdunkeln eintritt. Besonders war das bei Zellen, bei denen das Potential noch nicht sehr hoch gestiegen war, zu erkennen.

Wegen der nicht eindeutig definierten Lichtstärke in den hinteren Schichten mußte auf die Erforschung des Einflusses der Konzentration vorläufig verzichtet werden. Denn es ist kaum möglich, den Versuch einwandfrei auszuführen. Noch schlimmer wird die Sache beim Variieren der Uranokonzentration, da das Uranosalz das Licht in viel höherem Maße abschwächt als das Uranyl. Die Versuche von Titlestad, welche bei seiner Versuchsanordnung einen gewissen Mittelwert für die Menge der im ganzen Gefäß erzeugten Ladungen ergeben, zeigen eine Vergrößerung des Effekts für größere Uranyl- und kleinere Uranokonzentrationen. Beide Tatsachen decken sich vollständig mit der Empfindlichkeit des Uranyls und der Lichtschwächung durch Uranosalz. Das letztere muß bei der Versuchsanordnung von Titlestad besonders scharf hervortreten, da die Lichtstrahlen dieselbe Flüssigkeitsschicht zweimal durchdringen müssen, um zur hinteren Seite der Elektrode zu gelangen.

Mit einer Quarzlampe konnten viel größere Effekte erzielt werden, als mit der Nernstlampe. Auch traten einige Eigentümlichkeiten der Kurven besonders scharf hervor, und zwar die Inflexionspunkte beim An- und Abklingen. Die Lösungen änderten sich aber in diesem Lichte rasch, auch war es unmöglich, jedesmal nach dem Verdunkeln zu dem ursprünglichen Werte zu gelangen.

Die Arbeit von Titlestad zeigt auch eine Übereinstimmung zwischen der Absorptionskurve von Uranylsulfat und der Empfindlichkeitskurve für Licht verschiedener Wellenlänge. Da der Versuch auch hier schwer eindeutig auszuführen ist, begnügte ich mich, Unempfindlichkeit für rote, geringe Empfindlichkeit für gelbe und grüne Strahlen festzustellen. Als Lichtfilter wurden gefärbte Gläser verwandt, die spektroskopisch geprüft worden sind. Und zwar erhielt ich als Maximum in etwa 30 Minuten 2 MV. für rotes, 6 MV. für gelbes und 7 MV. für grünes Licht, wobei ich ohne Lichtfilter einen maximalen Wert von 59 MV. erreichte.

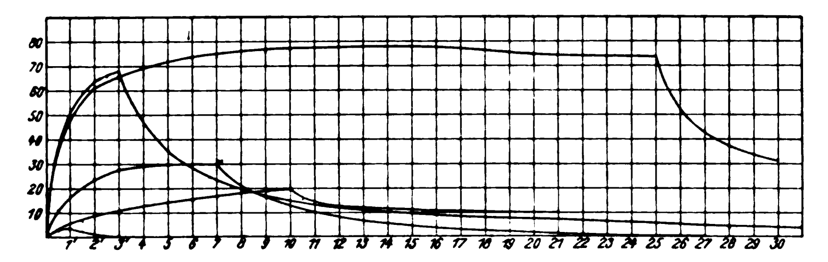
Der Becquerel-Effekt in Chlorophyllösungen.

Waller[13]) hat folgenden Versuch angestellt: Auf ein Pflanzenblatt wurden zwei Zinkelektroden gelegt, die eine Hälfte des Blattes verdunkelt, die andere belichtet. Dabei wurde die belichtete Elektrode positiv. Die Ursache dieser Erscheinung schrieb Waller besonderen elektrischen Eigenschaften des Blattes selbst zu. Die vom Blattgrün besonders stark absorbierten roten Strahlen erwiesen sich als die wirksamsten. Ries[14]) wollte die Ergebnisse von Waller prüfen und stellte ähnliche Versuche an, bei denen er aber das Elektrodenmaterial variierte. Er kam zum Resultat, daß die Wirkung von der Farbe des Lichtes abhängt, daß man bei Verwendung verschiedener Elektroden verschiedene Effekte erhalte, daß blanke Elektroden keinen Effekt gäben, und daß schließlich der Effekt bestehen bleibe, wenn man auch nicht grüne Pflanzenteile verwendet. Es sei der Effekt also den Versuchen von Becquerel-Pellat, C. G. Schmidt, Allegretti u. a. völlig analog. Preßsaft aus den Blättern gab bei den Versuchen dieselbe Wirkung. „Die hauptsächlichste Wirkung im Pflanzensaft“ — sagt Ries — „ist den darin enthaltenen Kalium- und Natrium- sowie Kalksalzen zuzuschreiben. Da allgemein Farbstoffe den photochemischen Vor-

gang begünstigen, so kann auch entschieden Chlorophyll zur Verstärkung des Photostroms beitragen."

Mir scheint es, daß Waller hauptsächlich den Becquerel-Effekt einer empfindlichen Lösung gemessen hat, und zwar den des Chlorophylls, was besonders sein Versuch mit rotem Licht andeutet. Ries hat aber augenscheinlich den Effekt durch den Becquerel-Effekt an Metalloxydelektroden verdeckt. Darauf weist hauptsächlich der Umstand hin, daß Ries den Effekt nur mit oxydierten Elektroden erhielt.

Es schien mir von Interesse zu prüfen, ob das Blattgrün ebenso wie die von Goldmann untersuchten Farbstoffe den Becquerel-Effekt geben. Mit derselben Versuchsanordnung, wie beim Uranylsulfat habe ich den Effekt an Chlorophyllösungen gefunden und gemessen.



Figur 7.
Roher Auszug frischer Spinatblätter. Nernstlampe 30 cm. × Rote Scheibe.

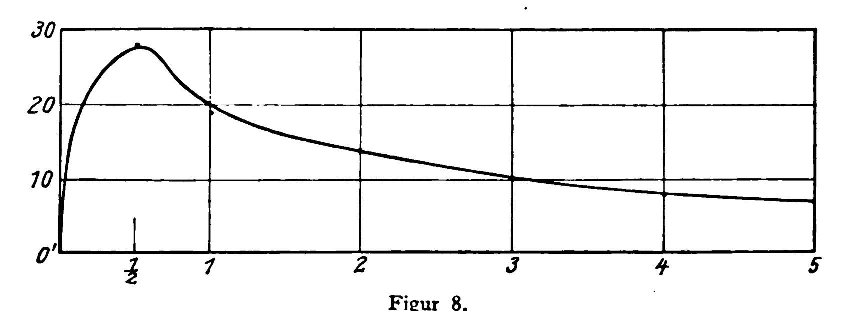
Den Effekt, der immer positiv ist, habe ich zuerst an rohem alkoholischen Auszug aus frischen Spinatblättern untersucht.

Die Kurven 11 zeichnen die dabei erhaltenen Potentiale auf. Bei den ersten Messungen ergab sich eine Erscheinung, die offenbar auch auf Ermüdung zurückzuführen ist. Die erste gemessene Zelle ist bei Tageslicht gefüllt und zusammengesetzt worden. Als sie nun belichtet wurde, ergab sie einen sehr geringen Effekt. Viel empfindlicher erwies sie sich nach 2—3 Stunden und sehr empfindlich am nächsten Tag. Der Gang der Kurven ist dem bei Uranyl- und Farbstofflösungen ziemlich analog. Als ich versuchte, die Kurven nach der Formel $K = \frac{dV/dt}{V\max - V}$ auszurechnen, erhielt ich folgende Tabelle. Als Geschwindigkeiten sind die Inklinationskoeffizienten der Tangenten zu einer im großen Maßstabe gezeichneten Kurve (und zwar 100 mm pro Minute und pro 20 MV.) verwendet worden.

Tabelle 4.

Zeit	0′	$^1/_2$′	1′	2′	3′
K	659	498	371	208	189

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, zeigen die Konstanten einen Gang, und zwar werden sie mit der Zeit immer kleiner, anstatt konstant zu bleiben, was einem einfachen Aufladungsvorgang entsprechen würde. Einen Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten konnte man in diesem Falle nicht erwarten, wegen der starken Lichtabsorption der Chlorophyllösung (eine 10 mm dicke Schicht war genügend um jeglichen Effekt auszuschließen). Der Abfall der



Figur 8.
Spinatauszug. Nernstlampe. 15 cm. 5″ belichtet.

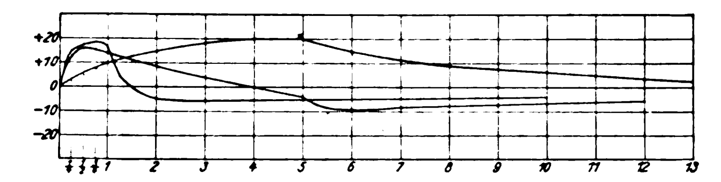
Konstanten mit der Zeit ist hauptsächlich auf die Ermüdung zurückzuführen, die, wie wir sahen, im Falle der Chlorophyllösung besonders stark ist. Die Kurve zeigt den Vorgang unter Zwischenschaltung einer Rubinscheibe, die das rote Licht auf $^1/_4$ abschwächte.

Grüne Strahlen (Signalgrünglas) gaben keinen Effekt.

Eine Nachwirkung ließ sich auch hier nachweisen; die Kurve 8 erscheint beinahe geknickt wegen der großen Abklingungsgeschwindigkeit.

Es wurde dann der grüne Farbstoff vom gelben getrennt, und zwar nach den Angaben von Willstätter und Benz.[26]) Als Ausgangsmaterial verwandte ich 3 Kilo getrocknete Galeopsisblätter. Der rohe Auszug gab nur einen ganz geringen Effekt. Die gelbe Lösung gab — auch nachdem sie durch Eindampfen stark konzentriert war — gar keinen Effekt. Aus der grünen Lösung, aus der ich auch beim Eindampfen nur einzelne Chlorophyllkristalle erhalten konnte, setzte sich bloß eine halbkristallinische, wachsartige

Substanz ab. Diese wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und zur Messung verwendet. Es mußte vorläufig darauf verzichtet werden, mit „reinem" Chlorophyll zu arbeiten. Ich begnügte mich damit, daß mein grüner Farbstoff frei von der gelben Substanz war. Wie Willstätter und Hug[27]) zeigten, ist das kristallisierte Chlorophyll nicht als das primäre „reine Chlorophyll" anzusehen, sondern als ein Substitutionsprodukt, bei dem das Phytol durch Äthylalkohol ersetzt ist. Wie die Kurven 9 zeigen,[18]) ist der Effekt hier viel kleiner als beim frischen Spinatauszug. Es ist höchst wahrscheinlich, daß es sich nur um verwandte, nicht identische Produkte handelt, was so oft bei den Chlorophyllpräparaten der Fall ist. Die Anklingungs- und besonders die Abklingungskurven verlaufen noch viel steiler wie bei den Spinatauszügen. Einen Einfluß könnten auch die verschiedenen Beimengungen ausüben, indem



Figur 9.
Chlorophyll aus Galeopsis conc. × 10 mal verdünnt. Nernstlampe 30 cm.
1' = 0,00114 Volt. 20' = 1 Min.

die Verluste durch Diffusion usw. in einem Falle größer wären als im anderen. Auch tritt die Ermüdung sehr scharf hervor, und zwar noch viel stärker, als bei den Spinatauszügen. In diesem Falle handelt es sich sicher nicht um einen annullierenden, sondern um einen negativierenden Prozeß, wie die Kurven (Figur 9) zeigen. Es ist wahrscheinlich, daß hier eine Zerstörung des Farbstoffes erfolgt.

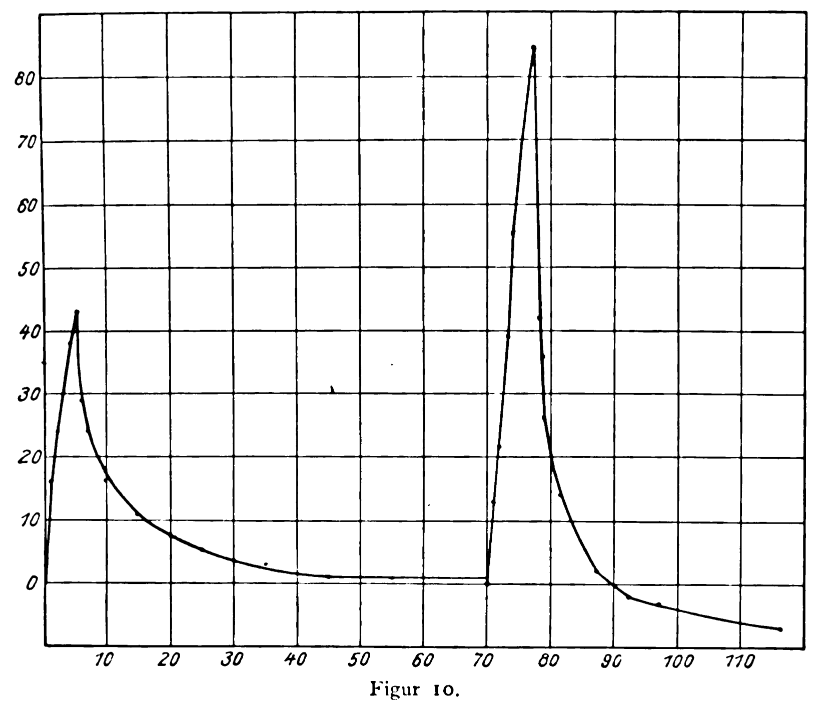
Beim Verdünnen der Lösung tritt sogar eine kleine Vergrößerung des Effekts ein, wie die Kurve 9 erkennen läßt. Wesentlich ist dabei, daß sowohl die Abklingungs- wie die Anklingungsgeschwindigkeiten kleiner werden, und zwar etwa im Verhältnis der Verdünnung, was vollständig im Einklang mit der Deutung des Vorgangs als einer Diffusion und Aufladung steht.

Der Becquerel-Effekt in Chininsulfatlösungen.

Es schien mir aus zwei Gründen wichtig nach dem Becquerel-Effekt in Chininsulfatlösungen zu suchen. Erstens sind diese Lösungen

photochemisch empfindlich und deshalb Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen.[11] [12]) Zweitens zeigen sie lebhafte Fluoreszenz.

Die Lösungen erwiesen sich tatsächlich als photoelektrisch empfindlich. Die Versuche wurden mit einer Lösung von 5 g Chininsulfat in 100 ccm $^1/_1$-n. Schwefelsäure angestellt, und zwar in der schon benutzten Anordnung. Der Effekt ist in den Kurven 14 aufgezeichnet. Bekanntlich wird die Fluoreszenz von Chininsulfat durch



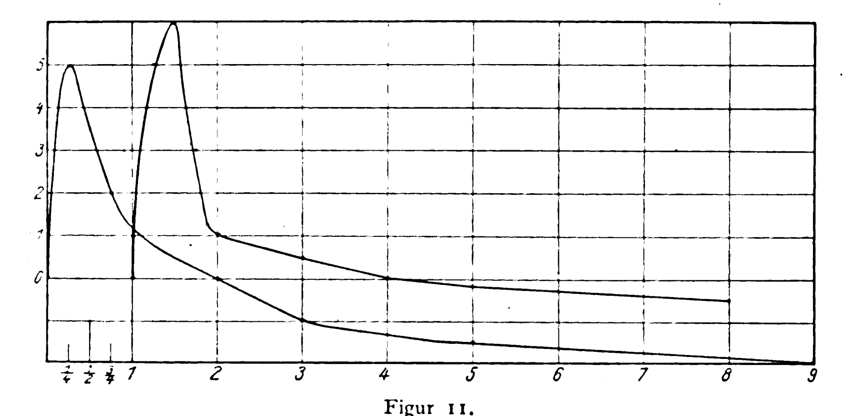
Figur 10.

Quarzlampe 4,5 Amp. 25 cm. 5 % Chininsulfat in $^1/_1$-n. H_2SO_4 (1); mit NaCl (2).

Spuren von Chlorionen zerstört. Ich habe versucht meine Zelle durch Zugabe von NaCl zu vergiften. Die Empfindlichkeit der Zelle blieb aber bestehen.

Die Nachwirkung ließ sich auch schön nachweisen. Wegen der im Vergleich zu Uranyllösungen viel größeren Abklingungsgeschwindigkeit hält das erreichte Maximum nicht so andauernd an. Auch geht aus den Kurven (Figur 10, 11) hervor, daß sowohl bei kurzer wie bei langer Belichtung beim Anklingen die Elektrode zunächst negativ aufgeladen wird; beim Abklingen geht aber schließlich die negative Ladung in eine positive über.

Es sei dazu bemerkt, daß der photochemische Umsatz bei den von Glas durchgelassenen Strahlen während der relativ kurzdauernden Belichtungen unmeßbar klein ist. Die Versuche wurden mit einer Quecksilber-Quarzlampe von **Heräus** ausgeführt, die von einer 160 Volt Akkumulatorenbatterie gespeist wurde und mit 4,5 Ampère konstant brannte. Es kamen aber nur in Betracht die vom Glase durchgelassenen ultravioletten Strahlen. Die Quarzlampe ist wegen ihrer Überlegenheit über die Nernstlampe hinsichtlich dieser Strahlen benutzt worden.



Figur 11.

Quarzlampe 4,5 Amp. 5 % Chininsulfat in $^1/_1$-n. H_2SO_4. 5″ belichtet aus 10 cm Entf. (1); 10″ belichtet aus 14 cm Entf. (2).

Der Mechanismus des Effekts.

Wenn wir die experimentellen Ergebnisse ins Auge fassen, so erkennen wir zunächst die Unmöglichkeit, den Effekt einer Steigerung des chemischen Potentials der empfindlichen Stoffe zuzuschreiben. Dagegen spricht die Empfindlichkeit der Uranyl- und die Unempfindlichkeit der Uranosulfatlösung, ferner der Gang der Kurven, die Inflexionspunkte aufweisen, und besonders die Nachwirkung, die in keinem Falle durch die Änderung des chemischen Potentials zu erklären wäre.

Die Erscheinungen lassen sich dagegen als Aufladungsphänomene in Übereinstimmung mit den **Goldmann**schen Anschauungen deuten. Das negative Vorzeichen der Lichtpotentiale von Uranyl- und Chininsulfatlösungen steht dieser Auffassung nicht im Wege, denn es ist **Goldmann** gelungen, durch Polarisation der Elektrode den Effekt umzukehren. Nun ist Platin in Berührung mit einer Salzlösung positiv polarisiert; wenn also das elektrische Feld allein

das Vorzeichen des Effekts bestimmen würde (daß es zum Teil bestimmend ist, weist Goldmann nach), so würde man gerade das gefundene Vorzeichen erwarten müssen. Allerdings kann man erwarten, daß auch andere Absorptionskräfte hier mitwirken, worüber aber Näheres nicht bekannt ist. Durch die Goldmannsche Erklärung tritt der Becquerel-Effekt an die Seite des Hallwachs-Effekts, was schon ein großer Vorzug ist. Man könnte sich ebenfalls eine Aufladung durch elektromotorisch wirksame Stoffe denken, wie es Luggin annimmt. Dagegen scheint aber das Auftreten des gleichen Effekts bei sich oxydierenden und sich reduzierenden Lösungen zu sprechen. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß, solange der betreffende Stoff chemisch nicht gefaßt ist, diese Auffassung gerade so viel lehrt, wie die Goldmannsche, die nur von Ladungen spricht.

Ich will hier kurz die Goldmannsche Erklärung auf meine Experimente anwenden. Es spalten sich unter der Einwirkung von Licht Elektronen von den lichtempfindlichen Molekeln ab. Es entstehen somit in der Lösung freie positive und negative Ladungen. Die eine Ladungsgattung gelangt auswählend zur Absorption und erhöht oder erniedrigt das Potential der Elektrode. Goldmann nimmt an, dieses wäre einzig durch das elektrische Feld und die Eigengeschwindigkeit der Ladungen bedingt. Man könnte auch annehmen, daß sich um diese Ladungen Konglomerate von chemisch verschiedenen Molekeln bilden, so daß dann die Absorption zum Teil auf andere Wirkungen, als auf die des elektrischen Feldes, zurückzuführen wäre. Die so zur auswählenden Absorption gelangten Ladungen erhöhen oder erniedrigen das Potential der Elektrode, bis sich schließlich ein stationärer Zustand eingestellt hat, bei welchem die Verluste den Aufnahmen gleich werden. Da aber die Anzahl der Molekeln, von denen die Elektronen abgelöst werden können, stets beschränkt ist, tritt allmählich Ermüdung ein. Die freien Ladungen bleiben eine Zeitlang in der Lösung bestehen und diffundieren zur Elektrode, was die Nachwirkung erklärt. Die bei den Chininsulfatlösungen beim Abklingen erfolgende Umkehr der Elektrodenladung, die auch nach kurzem Belichten eintritt, ist besonders auffallend. Man muß sich dazu entschließen anzunehmen, daß aus irgendwelchen Gründen erst die negativen dann die positiven Ladungen zur Absorption gelangen. Die negativen könnten auch vielleicht schneller wieder verschwinden, als die positiven. Einer besonderen Besprechung bedarf noch die Tatsache, daß Spuren von Uranosalzen zur Ausbildung des Effekts in der Uranylzelle

notwendig sind. Diese Erscheinung ist nicht ganz vereinzelt, es sei z. B. an die von Scholl[15]) nachgewiesene Notwendigkeit der Anwesenheit geringer Jodmengen zur Ausbildung des lichtelektrischen Effekts in der Jodsilbermembran erinnert.[15]) Man könnte auch vielleicht an die Wintersche Hypothese denken. Nach Winther sind bei Oxydations-Reduktionsvorgängen die oxydablen Stoffe primär lichtempfindlich. Das Verlieren eines Elektrons durch das Uranylion entspräche dann einer Superoxydbildung. Es würde sich bald ein Gleichgewichtszustand einstellen, bei dem kein Superoxyd mehr gebildet würde, und zwar könnte das schon bei niedrigen Potentialen eintreten. Wenn nun Uranoionen in der Lösung vorhanden sind, wird das Superoxyd sofort reduziert und die Elektronenabspaltung dauert ungestört fort. Bei solcher Deutung des Vorgangs würde der elektrische und chemische Effekt miteinander innig verknüpft, beide würden im Zusammenhange reciproker Kausalität stehen. Jodometrisch ließ sich aber eine Superoxydbildung nicht nachweisen. Auch die Titanreaktion versagte. Es sei noch ausdrücklich erwähnt, daß wir im allgemeinen die „freien Ladungen" Molionen) mit den elektrolytischen Ionen nicht identifizieren.

Die lichtelektrischen Messungen und die Photochemie.

Wie wir gesehen haben, kennen wir bis jetzt keine durch Veränderung des chemischen Potentials entstandenen Photo-Voltaketten. Auch ist bis jetzt mit Sicherheit kein Beispiel einer wirklichen durch Änderung des chemischen Potentials entstandenen Gleichgewichtsverschiebung im Lichte bekannt. Indessen sind schon viele Lichtreaktionen bekannt. In der folgenden Tabelle 6 ist eine Reihe von Stoffen zusammengestellt, die entweder selbst im Lichte eine Veränderung erleiden, oder andere Lichtreaktionen einleiten. Zum Vergleich sind Lumineszenz und lichtelektrische Eigenschaften angegeben. Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, daß es einen Zusammenhang zwischen beiden Reihen von Erscheinungen gibt. Ob ein solcher notwendigerweise bestehen muß, kann erst auf Grund eingehender Versuche entschieden werden.

Bemerkenswert ist es aber auf alle Fälle, daß die charakteristischen Beispiele lichtempfindlicher Reaktionen einen solchen Zusammenhang aufweisen.

Im allgemeinen können wir uns zwei Bilder von dem Mechanismus der Lichtreaktionen machen; zuerst ganz allgemein: entweder haben wir im Lichte eine „allotrope" Umwandlung, wie sie sich

Baur vorstellt: U dunkel → U hell. U_h hat ein anderes chemisches Potential als U_d, darauf beruhen die Lichtreaktionen, wie auch die Entstehung einer Photo-Voltakette; und ich möchte es nochmals hervorheben, wenn das Massenwirkungsgesetz im Lichte nicht gilt, so ist das nach Baur ganz formal, weil die Lichtsaugung eine Funktion der Konzentration ist. Nach den Van't Hoffschen Gleichungen läßt sich die Gleichgewichtskonstante in Verbindung setzen mit der Reaktionswärme und der EMK., die bei der Konstruktion eines entsprechenden galvanischen Elementes zu erlangen ist. Die Gleichungen haben natürlich nur dann einen Sinn, wenn das Massenwirkungsgesetz gilt. Wenn die in Reaktion tretenden Stoffe im Lichtfelde einen anderen Energieinhalt besäßen, als im Dunkeln, so würde man die Gesetze des chemischen Gleichgewichts im Lichtfelde anwendend das Photopotential auswerten können. Nun erhalten Baur und Titlestad keine übereinstimmende Zahlen für verschiedene Konzentrationen. Baur nimmt hier an, um die Gesetze des chemischen Gleichgewichts aufrecht zu erhalten, daß der Lichtinhalt, welcher der Reaktionswärme in der Van't Hoffschen Gleichung entspricht, von der Konzentration abhängt. Dann ist die Nichtgültigkeit des Massenwirkungsgesetzes nur eine scheinbare.

Wenn wir aber das Massenwirkungsgesetz als prinzipiell ungültig im Lichtfelde annehmen würden, so wüßten wir überhaupt nicht, wie eine im System verbrauchte Menge Lichtenergie zur Änderung der Energie des Systems beitragen würde.

Oder, und dieser Punkt bildet den Kern der Ansichten von Byk,[20]) und wohl auch von Weigert[21]) [22]): die Lichtreaktion superponiert sich über die Dunkelreaktion, die auch im Lichtfeld bestehen bleibt. Das Gleichgewicht repräsentiert einen durch zwei Vorgänge bedingten stationären Zustand. Sowohl Byk wie Weigert haben eine rein thermodynamische Theorie der photochemischen Reaktionen abgeleitet. Bei weiterer Spezialisierung nimmt Byk unter Verwertung der von Weigert und Luther untersuchten Photopolymerisation des Anthracens folgendes Bild an:

Thiele stellt sich die Anthracenmolekel folgendermaßen vor:

. An den Mesostellen befinden sich + und — Ladungen, die lockerer sind als die anderen. Unter dem Einfluß

der Resonanzbewegung wird das negative Elektron austreten und zu einer anderen Molekel wandern und dieser eine positive Ladung entziehen. An den ihrer Ladungen beraubten Mesostellen tritt dann die Bindung zur Doppelmolekel ein.

Darf man auf Grund der Tabelle 6 Analogieschlüsse ziehen, so könnte man jenes Bild als typisch für die Lichtreaktionen bezeichnen. Die Ladungen, die wir beim Becquerel-Effekt messen, wären die nämlichen, welche die Lichtreaktionen verursachen. Diese könnten in einer Gleichgewichtsverschiebung des lichtempfindlichen Systems wie bei Anthracen-Dianthracen oder in einer Photokatalyse bestehen, wie sie die Uranylsalze bei der CO_2-Abspaltung und auch die Farbstoffe bei Sensibilisation von photographischen Platten verursachen. Denken wir uns im Anthracen-Dianthracengemisch einen Farbstoff, der Elektronen dem System zuführen könnte, so würden diese dieselbe Wirkung haben, wie die vom Anthracen ausgesandten. Man könnte also erwarten, daß die Polymerisation des Anthracen, die z. B. für rotes Licht nicht eintritt, dagegen wohl eintreten würde, wenn der Lösung ein für rotes Licht aktino-elektrisch empfindlicher Farbstoff zugegeben würde.*)

Dieser Erklärung zufolge wäre, wie das schon Goldmann annahm, daß Auftreten der Ladungen und der Becquerel-Effekt nicht eine Folge der Lichtreaktion, sondern deren Ursache, was völlig damit im Einklang steht, daß der Effekt dasselbe Vorzeichen hat ob wir eine Oxydation oder eine Reduktion bei demselben System haben.

Weigert verzichtet auf die Anwendung elektronischer Bilder. Durch seine Versuche über die Aktivierung von Gasen ist er aber doch dazu geführt worden, eine Bildung von heterogenen Katalysatoren im Lichtfeld, von „Reaktionskernen", anzunehmen. Bei dieser Annahme läßt sich auch die Anthracenpolymerisation einwandfrei berechnen. Da wir aber wieder einen Übergangsmechanismus zur Übertragung der Wirkung auf den lichtempfindlichen Stoff brauchen, so kann man sich am einfachsten diese Kerne als abgespaltene Elektronen und angelagerte Molekeln (Molionen) (vgl. die

*) D. Berthelot und H. Gaudechon[18]) haben versucht, die zahlreichen von ihnen untersuchten „Photolysen" organischer Körper unter dem Einfluß von ultraviolettem Lichte mit fluoreszierenden Farbstoffen und radioaktiven Körper zu sensibilisieren. Sie fanden mit Ausnahme von Uranylsalzen, die die Reaktion im allgemeinen 4 bis 6 mal vergrößerten, eine Verminderung der Wirkung, was sie aber selbst auf Abschwächung des Lichtfeldes zurückführen. Bei Aufstellung solcher Versuche müßte in erster Linie das Lichtfeld so definiert werden, daß ein Vergleich überhaupt möglich wird.



Tabelle 5.

Stoff	Lichtreaktionen	Becquerel-Effekt	Lumineszenz-Erscheinungen	Andere elektronische Vorgänge
Goldmannsche Farbstoffe	Sensibilisierung von photographischen Platten (Photokatalyse) Gasabsorption Bleichen im Lichte	Sehr typisch	Fluoreszieren außer Malachitgrün	Hallwachs-Effekt
Uranylsalze	Zahlreiche CO_2-Abspaltungen [19]) (Photokatalyse) Gasabsorption Zahlreiche Oxydationen im Lichte	Sehr typisch	Fluoreszieren	Radioaktivität
Chlorophyll	CO_2-Assimilation	Sehr typisch	Fluoresziert	—
Chininsulfat	Zahlreiche Reduktionen Gasabsorptionen	Sehr typisch	Fluoresziert	Dehydratisierung d. Erwärmung unter Abspaltung v. Elektronen
Blutlaugensalz	Gasabsorption	Nicht gefunden	—	—
Chlor	Chlorierungen $H + Cl_2 = 2 HCl$	Angreifen von positiv. Platin (Kümmell) [17])*)	—	—
Brom	Bromierungen	—	—	—
Jod	Zahlreiche Lichtreaktionen	—	Fluoresziert	—
Metalloxyde und andere Verbindungen	AJ, AgBr, AgCl-Zersetzung	Sehr typisch	—	—
Anthracen	Polymerisation	—	Fluoresziert	—

*) Es sei hier hingewiesen auf die von Kümmell[17]) gefundene Tatsache, daß durch Licht aktiviertes Chlor positiv geladenes Platin angreift, was auf einen dem Becquerel-Effekt analogen Prozeß hindeutet. Es sei auch auf die Arbeiten von Lenard und Ramsauer[18]) über die Wirkung sehr kurzwelligen ultravioletten Lichtes auf Gase aufmerksam gemacht. Die genannten Autoren haben eine Bildung von Ladungen durch die Einwirkung des Lichtes auf Gase sicher festgestellt. Nebenbei findet auch der photochemische Umsatz statt. Es kann hier auf diese noch un-

Nebelbildung durch Gasionen) vorstellen. Von den Analogien zwischen dem Becquerel-Effekt und den Lichtreaktionen wäre noch besonders auf die Ermüdung und Nachwirkung hinzuweisen. Die Ermüdung ist von Weigert auch bei der Absorption von Stickstoff in Farbstofflösungen gefunden worden. Durch die Annahme der Bildung von Reaktionskernen, die noch eine Weile nach dem Verdunkeln bestehen bleiben, erklärt Weigert die photochemischen Nachwirkungen[20]) (daselbst ist auch die Literatur darüber zusammengestellt). Ich möchte bemerken, daß sich die chemischen Nachwirkungen durch das Fortbestehen der Ladungen nach dem Verdunkeln erklären lassen und daß sie sich mit der Nachwirkung beim Becquerel-Effekt zu decken scheinen.

Die Kohlensäureassimilation.

Die Kohlensäureassimilation möchte ich vom selben Standpunkt aus auffassen. Die Rolle des Chlorophylls bestünde dann in der Ausbildung freier Ladungen. Es ist bereits früher (Tswett, Molisch) versucht worden, die Idee durchzuführen, daß das Chlorophyll eine Fabrik roter Strahlen ist: die Pflanzen sollen im wässerigen Medium ihres Protoplasma nicht CO_2, sondern H_2CO_3 haben, dessen Absorptionsspektrum unbekannt ist, das aber vielleicht scharfe Absorption im Roten aufweist. Durch die Annahme, daß das Chlorophyll in dem Protoplasma nicht fluoresziere, sondern phosphoresziere, erklärt Tswett, daß die Kohlensäureassimilation, nach den Versuchen von Brown und Escombe, eine Nachwirkung zeigt.*)

Man könnte sagen, daß das Chlorophyll eine Fabrik von Elektronen repräsentiert. Die gelben Farbstoffe, die den Becquerel-Effekt nicht zeigen, dienen dazu, das Chlorophyll vor blauen und violetten Strahlen zu schützen, und verhindern dadurch eine Ermüdung, oder gar eine Zerstörung des Farbstoffes. Die Nachwirkung des Lichtes würde durch das Fortbestehen der Ladungen nach dem Verdunkeln zu erklären sein. Auch stimmt mit dem

---

abgeschlossene Reihe von Arbeiten nicht näher eingegangen werden, aber es ist zu erwarten, daß sich eine enge Beziehung zwischen dem Becquerel-Effekt und dieser „Gaswirkung" herausstellen wird, um so mehr, als Gaudechon und Berthelot[23]) finden, daß die Photolyse die nämlichen Produkte gibt, ob wir die Körper in gasförmigen, flüssigen oder festem Zustand der Lichtwirkung aussetzen. Es muß also der Mechanismus des Effekts in allen Fällen derselbe sein.

*) Allerdings muß bemerkt werden, daß diese Deutung der Versuche von Brown und Escombe als eine Nachwirkung von den Botanikern nicht allgemein angenommen wird.



ganzen Verhalten der Assimilation die Lage des Wirkungsmaximums im Rot. Es ist noch zu berücksichtigen, daß ein Teil der Wirkung anderer Strahlen auf die rote Fluoreszenz zurückzuführen wäre; das Chlorophyll würde dann einen von den Pflanzen höchst zweckmäßig erzeugten Stoff darstellen, der auch Strahlenenergie von anderer Wellenlänge möglichst auszunützen vermag.

Zusammenfassung.

I. Es wurde der Becquerel-Effekt an Uranylsulfat-, Chininsulfat- und Chlorophyllösungen untersucht; dabei zeigte sich:

1. daß das Vorzeichen des Potentials negativ bei Uranyl- und Chininsulfat, positiv bei Chlorophyllösungen ist;

2. daß der Gang der Kurven sich am besten durch die Annahme eines mit einem Diffusionsvorgang verbundenen Aufladungsprozesses erklären läßt;

3. daß im Lichte Ermüdung eintritt, und zwar als annullierender Prozeß bei Uranylsulfat, und als umladender bei Chininsulfat und Chlorophyll;

4. daß das Licht auch nach der Verdunkelung eine Nachwirkung liefert;

5. daß Spuren von Uranosalzen notwendig zur Ausbildung des Effekts bei Uranyllösungen sind;

6. daß der gelbe Farbstoff der Pflanzen aktinoelektrisch unempfindlich ist;

7. daß die maximale Wirkung in Spektralbereichen maximaler Absorption eintritt.

II. Es wurde eine Parallele zwischen dem Becquerel-Effekt und den Lichtreaktionen gezogen, und im Anschluß an die Auffassungen von Byk und Goldmann die Vermutung ausgesprochen, daß der lichtelektrische Effekt nicht eine Folge, sondern der Vorläufer der chemischen Reaktion ist. Insbesondere wurde in der Ermüdung und in der Nachwirkung beim Becquerel-Effekt eine neue Analogie zu gewissen Erscheinungen bei Lichtreaktionen gefunden.

III. Es wurde die Hypothese ausgesprochen, daß die Kohlensäureassimilation, ähnlich wie andere photochemische Reaktionen, durch die Ausbildung von Ladungen bedingt ist.

Vorliegende Arbeit wurde in der photochemischen Abteilung des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Leipzig in der Zeit vom Sommersemester 1909 bis Sommersemester 1911 ausgeführt.

Es drängt mich, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Karl Schaum, unter dessen Leitung vorliegende Arbeit ausgeführt worden ist, meinen wärmsten Dank für die ständige Unterstützung und das große Interesse, das er für meine Arbeit zeigte, auszudrücken.

Literatur.

1) E. Becquerel, A. G. s. Ph. **230.** 1841. 18. (Zitiert nach Ries.)

2) Chr. Ries, Das Licht in seinen elektrischen und magnetischen Wirkungen. Leipzig 1909.

3) H. Luggin, Über die photoelektrischen Erscheinungen und den photographischen Prozeß. Z. phys. Ch. **23.** 577. 1897.

4) Meyer Wildermann, Über chemische Dynamik und Statik unter dem Einfluß des Lichtes. Z. phys. Ch. **42.** 257 (siehe auch Z. phys. Ch. **52.** 59, 60).

5) A. Goldmann, Lichtelektrische Untersuchungen an Farbstoffzellen. D. A. Ph. (4) **27.** 494. 1908.

6) E. Baur, Über ein Modell der Kohlensäureassimilation. Z. phys. Ch. **63.** 683. 1908.

7) N. Titlestad, Photo-Voltaketten mit Urano-Uranylsulfat. Z. phys. Ch. **72.** 257. 1910.

8) E. Baur, Bemerkungen zu den Arbeiten von Titlestad und Schaper. Z. phys. Ch. **72.** 323. 1910.

9) J. Dewar, Experiments in Elektrophotometry. Proc. R. S. 354, 1878.

10) R. Luther und Arthur C. Michie, Das Elektromotorische Verhalten von Uranyl-Uranogemengen. Z. f. Electroch. **14.** 828. 1908.

10a) A. Samsonow, Über den lichtelektrischen Effekt an Uranylsalzzellen. Diese Zeitschr. **IX.** 12. 1910.

11) E. Goldberg, Beiträge zur Kinetik photochemischer Reaktionen. Diese Zeitschr. **IV.** 61. 1906.

12) R. Luther und G. Shannon Forbes, The Reaction between Chromic acid and Chininsulphate. J. of. the Am. Ch. Soc. 1909.

13) Waller, C. r. de la societéte de biologie **52.** 342. 1903, 1900.

14) Ch. Ries, Elektrizitätserzeugung in Pflanzen. Phys. Z. **3.** 520. 1902.

15) H. Scholl, Lichtelektrische Erscheinungen an feuchten Jodsilbermembranen. D. A. **41.** 16, 193, 417.

16) Chr. Winther, Zur Theorie der Farbenempfindlichkeit. Diese Zeitschr. **IX.** 229. 1911.

17) G. Kümmell, Die Aktivierung des Chlorknallgases durch Belichten. Z. f. Electroch. **17.** 409. 1911.

18) P. Lenard und C. Ramsauer, Über die Einwirkung sehr kurzwelliger ultravioletten Lichtes auf Gase und über eine sehr reiche Quelle dieses Lichtes. S. f. d. Heidelb. Ak. **28. 31. 32.**

19) L. Brunner und J. Kozak, Zur Kenntnis der Photokatalyse. 1. Die Lichtreaktion in Gemischen: Uranosalz und Oxalsäure. Z. f. Electroch. **17.** 354. 1911.

20) F. Weigert, Photochemische Erscheinungen an Farbstofflösungen. Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1910. **I.** 164. 951.

21) A. Byk, Zur thermodynamischen Berechnung photochemischer Reaktionen. Z. phys. Ch. **62.** 454.

22) F. Weigert, Weitere Beiträge zur thermodynamischen Theorie photochemischer Prozesse. Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1909. **I.** 850.

23) F. Weigert, Berechnung photochemischer Prozesse (Erwiderung an Herrn Byk). Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1909. **II.** 1703.

24) M. Tswett, Eine Hypothese über den Mechanismus der photosynthetischen Energieübertragung. Z. phys. Ch. **76.** 413. 1911.

25) Molisch, Wiss. Erg. des Bot.-Kongresses in Wien 1905. 179.

26) R. Willstätter und M. Benz, Über krystallisiertes Chlorophyll. L. A. **358.** 267. 1908.

27) R. Willstätter und E. Hug, Isolierung des Chlorophylls. L. A. **380.** 177. 1911.

28) D. Berthelot und H. K. Gaudechon, Photolyse des acides a fonction complexe par les rayons ultraviolets. Action des sels d'uranium comme catalysateurs lumineux. C. R. **152.** 262. 1911.

Über die Reduktion von Merkurisalz durch Ferrosalz und Licht.

Von

Chr. Winther.

Die Lichtempfindlichkeit des Systems Ferrosalz + Sauerstoff wurde schon von Chastaing[1]) untersucht. Seine Ergebnisse, welche anscheinend positiv ausfielen, können jedoch der kritischen Betrachtung gegenüber nicht standhalten, und erst Thomas[2]) hat weit später mit Sicherheit eine geringe Empfindlichkeit des betreffenden Systems für grünes Licht nachgewiesen. Wie ich gezeigt habe,[3]) ist die Oxydation des Ferrosalzes jedoch für ultraviolettes Licht weit empfindlicher als für irgendeine Art von sichtbarem Licht.

In früheren Arbeiten[4]) habe ich gefunden, daß die freiwillige Umwandlung von Merkurioxalat in Kohlendioxyd und Merkurosalz, die für sich im Dunkeln unmeßbar langsam verläuft, durch die Anwesenheit von kleinen Ferrosalzmengen ausgelöst wird. Diese „Kalomelfällung", wie ich die Erscheinung genannt habe, geht mit der Oxydation des Ferrosalzes parallel; die durch eine gegebene Menge Ferrosalz (unter einem bestimmten Grenzwert) gebildeten Kalomelmengen sind desto größer, je schneller das Ferrosalz oxydiert wird. Die schnelle Oxydation wird hier durch die Anwesenheit des Oxalates bewirkt.

Da nun die Oxydation des Ferrosalzes durch ultraviolette Bestrahlung sehr stark beschleunigt werden konnte, war der Gedanke

sehr naheliegend, das Oxalat als Oxydationsbeschleuniger durch ultraviolettes Licht zu ersetzen. Es handelte sich also darum, eine (vorläufig sauerstoffhaltige) Mischung eines Ferro- und eines Merkurisalzes in Ferri- und Merkurosalz umzuwandeln. Die vorliegenden Potentialmessungen zeigten wohl, daß ein solcher Prozeß nur unter Aufnahme von freier Energie vor sich gehen konnte; die photochemischen Gleichgewichtsverschiebungen sind jedoch in den letzten Jahren in so großer Anzahl beobachtet worden, daß diese Erkenntnis nicht abschreckend wirken konnte.

Schon die ersten Versuche zeigten denn auch, daß eine gemischte, wässerige Lösung von Ferro- und Merkurichlorid durch einstündige Bestrahlung mit der Quarzquecksilberlampe (220 Volt, 3,5 Ampere) durch Ausscheidung von Kalomel ganz schwach getrübt wurde.

Die experimentelle Technik. Die im folgenden besprochenen Versuche wurden durch gleichzeitige Bestrahlung verschiedener Lösungen in gleichem Abstande von der Lampe ausgeführt. Wo nichts bemerkt ist, wurde überall Quarzreagenzglas verwendet. Die Ferrochloridlösung wurde anfänglich durch Lösen von gepulvertem Eisen in Salzsäure, später durch Lösen von technischem Ferrochlorid in Wasser dargestellt. Besondere Versuche hatten nämlich gezeigt, daß das technische Produkt genau dieselben Ergebnisse gaben, wie eine reine Lösung, die durch Lösen von Klavierdraht in Salzsäure dargestellt war, und für die sehr konzentrierten Lösungen war es bequemer, das feste Salz zu benutzen. Die in den Tabellen angeführten Konzentrationen (1-molar usw.) sind nur ungefähre; wo die genaue Kenntnis der Ferrokonzentration notwendig war, wurde die Lösung mit 0,1-normalem Kaliumpermanganat titriert, und die genauen Zahlen sind dann in den betreffenden Tabellen aufgeführt. Das Kalomel wurde stets mit überschüssigem Jod-Jodkalium versetzt, und der Überschuß mit 0,05-normalem Natriumthiosulfat titriert.

Das Kohlendioxyd, das in vielen Versuchen zur Verdrängung des Sauerstoffs benutzt wurde, kam aus einer Bombe und wurde zur Befreiung von Sauerstoff durch drei Waschflaschen mit Chromochlorid geleitet.

Die Faktoren, deren Einfluß bestimmt werden sollte, waren die Konzentrationen des Ferrosalzes, des Merkurisalzes, des Wassers und des Sauerstoffs, sowie die Temperatur, die Rührung und die Glassorte, in der die Bestrahlung vorgenommen wurde.

Die Konzentration des Ferrosalzes. 5 ccm 5 prozentige

Merkurichloridlösung wurde mit verschiedenen Mengen 4-molare Ferrochloridlösung und Wasser vermischt, mit Kohlendioxyd in zwei Stunden behandelt und danach, unter stetem Durchleiten von Kohlendioxyd, eine Stunde gelichtet. Die Kalomelmengen sind überall in Milliäquivalenten angeführt.

Nr.	$FeCl_2$ in ccm	H_2O in ccm	HgCl
1	5	0	0,141
2	3,67	1,33	0,111
3	2,33	2,67	0,155
4	1	4	0,126

Für kleine und konstante Merkurisalzmengen scheint die Konzentration des Ferrosalzes also ohne wesentliche Bedeutung zu sein.

Die Konzentration des Merkurisalzes. Schon früher[3]) hatte ich gefunden, daß die Oxydation einer reinen Ferrochloridlösung durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht stark beschleunigt wird. Es zeigte sich nun, daß die Oxydation durch Zusatz von Merkurisalz noch schneller verläuft. 5 ccm 1-molare Ferrochloridlösung wurde mit 5 ccm Wasser resp. 5 ccm 5 prozentige Merkurichloridlösung vermischt und während einer Stunde „ruhig" (d. h. ohne Durchleitung von Luft oder Kohlendioxyd) belichtet. Das Ferrisalz im Filtrate vom Kalomel ist in Milliäquivalenten angeführt.

Nr.		$FeCl_3$
5	Wasser	0,103
6	$HgCl_2$	0,235

Es zeigte sich nun, daß eine Ferrochloridlösung bedeutende Mengen von festem Merkurichlorid zu lösen vermag, wobei wahrscheinlich ein komplexes Doppelsalz gebildet wird; ähnliche Salze mit Alkalikationen sind ja schon lange bekannt gewesen. Während die gesättigte wässerige Lösung von Merkurichlorid nur 0,22 Mole pro Liter enthält, lösen z. B. 5 ccm 2-molare Ferrochloridlösung (= 10 Millimol) mehr als 4,1 g festes Merkurichlorid (= 15 Millimol), und 1 Liter 4-molare Ferrochloridlösung löst sehr leicht 6 Mole Merkurichlorid. Die obere Grenze dieser abnormen Löslichkeit wurde nicht bestimmt; als aber 100 g kristallisiertes Ferrochlorid und 200 g Merkurichlorid mit 50 ccm Wasser verrührt wurden, lösten sich die beiden Stoffe größtenteils auf, worauf die ganze Mischung spontan zu einer weichen Kristallmasse erstarrte, die wahrscheinlich aus dem besprochenen Doppelsalz bestand.

Um die Bedeutung von steigenden Merkurisalzmengen zu ergründen,

wurden je 5 ccm 4-molare Ferrochloridlösung mit verschiedenen Mengen festem Merkurichlorid versetzt, dieses durch 3 stündiges Durchleiten von Kohlendioxyd gelöst, worauf eine Stunde belichtet wurde.

Nr.	$HgCl_2$ in g	HgCl
7	0,25	0,021
8	1,25	0,158

Diese starke Beschleunigung mit steigenden Merkurisalzmengen erreicht jedoch, wie die folgende Versuchsreihe zeigt, bald eine obere Grenze. Je 10 ccm 1-molare Ferrochloridlösung wurde mit verschiedenen Mengen von festem Merkurichlorid versetzt, welche durch 2 stündiges Durchleiten von Kohlendioxyd gelöst wurden, worauf die Lösungen eine Stunde belichtet wurden.

Nr.	$HgCl_2$ in g	HgCl
9	0,25	0,116
10	1,25	0,309
11	2,50	0,445
12	3,75	0,435

Die Menge von Merkurichlorid, welche mit 10 ccm 1-molarer Ferrochloridlösung äquivalent ist, beträgt 2,71 g. Es scheint danach, daß die maximale Wirkung dann erreicht wird, wenn die Lösung äquivalente Mengen von Ferro- und Merkurisalz enthält. Für die Mehrzahl der folgenden Versuche wurden deshalb solche Lösungen verwendet. Sie werden in den Tabellen als z. B. 1-molare $FeCl_2$, $HgCl_2$ benannt.

Der Einfluß der Verdünnung. Für kleine Quecksilbermengen und große Eisenmengen steigt die Empfindlichkeit, wie die folgende Versuchsreihe zeigt, mit der Verdünnung stark an. Je 5 ccm 4-molare Ferrochlorid wurden mit 0,25 g Merkurichlorid und verschiedenen Mengen Wasser versetzt. Kohlendioxyd drei Stunden; Licht eine Stunde.

Nr.	Wasser	HgCl
7	0	0,021
13	5	0,053
14	10	0,220

Wenn dagegen das Ferro- und das Merkurisalz in äquivalenten Mengen vorhanden sind, ist die Verdünnung von weit geringerer Bedeutung. Je 10 ccm Ferrochlorid verschiedener Konzentration wurden mit äquivalenten Mengen von festem Merkurichlorid versetzt. Kohlendioxyd eine Stunde; Licht 30 Minuten.

Nr.	$FeCl_2$	$HgCl_2$ in g	HgCl
15	1-molare	2,7	0,283
16	2 „	5,4	0,374
17	3 „	8,1	0,405
18	4 „	10,8	0,256

Das gleiche Ergebnis geht aus den beiden folgenden Versuchsreihen hervor, bei denen die Reagenzgläser während der Belichtung ständig mit Wasser überrieselt wurden, wobei die Temperatur auf 20° gehalten werden konnte, während sie in allen übrigen Versuchsreihen, wegen der starken Erhitzung seitens der Lampe, bis zu 40° oder 60° anstieg, je nach der Dauer der Bestrahlung und dem Abstande von der Lampe.

Je 10 ccm der gemischten Lösungen (dargestellt durch Lösen der berechneten Mengen von festem Merkurichlorid in den entsprechenden Ferrochloridlösungen) wurden mit Kohlendioxyd in anderthalb Stunden behandelt und darauf zwei Stunden belichtet, indem wie in den früheren Versuchsreihen (mit einer einzelnen, näher bezeichneten Ausnahme) auch während der Belichtung ein Kohlendioxydstrom durchgeleitet wurde.

Nr.	$FeCl_2$, $HgCl_2$	HgCl
19	1-molare	0,296
20	2 „	0,278
21	3 „	0,334
22	4 „	0,259

Je 10 ccm der gemischten Lösungen wurden in 1,25 Stunden unter Durchleiten von Luft belichtet.

Nr.	$FeCl_2$, $HgCl_2$	HgCl
23	1-molare	0,189
24	2 „	0,179
25	3 „	0,244
26	4 „	0,151

Die letzten Versuchsreihen zeigen übereinstimmend ein Maximum für die 3-molare Lösung. Der prozentische Umsatz nimmt also mit steigender Konzentration stark ab. Es steht dies in schroffem Gegensatz zu einigen unten besprochenen Messungen, welche eine starke Steigerung nicht nur der umgewandelten Stoffmengen, sondern auch der Prozentmengen mit wachsender Konzentration ergaben. Es ist jedoch zu bemerken, daß es in diesen beiden Fällen ganz verschiedene Teile der Geschwindigkeitskurve

sind, welche zur Beobachtung gelangt sind. Während in den oben angeführten Versuchsreihen die umgewandelten Stoffmengen zwischen 0,28 und 3% liegen, zeigen die später zu besprechenden Messungen eine Umsetzung von wenigstens 6—8%, und die Reaktion ist bei diesen letzten Versuchen nahe an die Gleichgewichtslage gelangt.

Der Einfluß des Sauerstoffs. Nach den Erfahrungen, welche früher bei der Kalomelfällung in oxalathaltigen Mischungen gemacht wurden, stand zu erwarten, daß auch hier die in der Lösung vorhandene Sauerstoffmenge von entscheidender Bedeutung für die Lichtempfindlichkeit sein würde. Es zeigte sich jedoch bald, daß die Verhältnisse hier ganz anders liegen.

Zwei Portionen von je 10 ccm 1-molares Ferrochlorid + 2,71 g festes Merkurichlorid wurden während einer Stunde ruhig belichtet, indem die eine Portion vorher während zwei Stunden mit Kohlendioxyd behandelt worden war.

Nr.	Vorbehandlg.	HgCl
27	CO_2	0,220
28	keine	0,226

Diese vollständige Intensität konnte vielleicht dadurch bedingt sein, daß die in Nr. 28 vorhandene Sauerstoffmenge zu klein war, um irgendwelche Bedeutung zu haben. Wenn man aber die Versuche Nr. 19—22 mit Nr. 23—26 vergleicht, von welchen die erstgenannten unter Durchleitung von Kohlendioxyd, die letztgenannten unter Durchleitung von Luft ausgeführt wurden, so zeigt sich, daß die umgewandelten Stoffmengen sich wie die Belichtungszeiten verhalten.

	HgCl 19—22	HgCl 23—26	Verhältnis
19—23	0,296	0,189	1,57
20—24	0,278	0,179	1,55
21—25	0,334	0,244	1,37
22—26	0,259	0,151	1,72
	$\frac{2 \text{ Stunden}}{1{,}25 \text{ Stunden}} = 1{,}60$		1,55

Eine Bedeutung hat dagegen die Sauerstoffmenge bei großem Überschuß von Ferrosalz. 5 ccm 1-molares Ferrochlorid + 5 ccm 5 prozentige Merkurichloridlösung wurde mit Kohlendioxyd eine Stunde behandelt und darauf unter Durchleitung von Kohlendioxyd eine Stunde belichtet. Gleichzeitig wurde eine damit identische Lösung unter Durchleitung von Luft belichtet.

Nr.		HgCl	$FeCl_3$
29	CO_2	0,214	0,270
30	Luft	0,182	0,281

Während die umgewandelten Ferrosalzmengen sehr nahe gleich sind, wird in der sauerstoffhaltigen Lösung etwas weniger Merkurisalz reduziert als in der sauerstofffreien Lösung.

Die Rührung. In den meisten der bisher besprochenen Versuchsreihen wurden die Lösungen während der Belichtung durch einen Strom von Kohlendioxyd oder Luft in Bewegung gehalten. Wenn nun auch dabei nicht verhindert werden konnte, daß etwas Kalomel sich auf der belichteten Seite des Reagenzglases festsetzte, so wurde doch durch die Rührung bewirkt, daß stets neue Teile der Flüssigkeit der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt wurden. Es wurde denn auch unter diesen Umständen eine größere Umwandlung gefunden, als wenn die Lösung „ruhig" belichtet wurde. 5 ccm 1-molares Ferrochlorid + 5 ccm 5 prozentige Merkurichloridlösung ergab durch ruhige Belichtung in einer Stunde 0,160 Milliäquivalente Kalomel, während die gleichzeitigen Versuche Nr. 29 und 30 (siehe oben), bei welchen die Lösungen mit Kohlendioxyd resp. Luft gerührt wurden, 0,214 resp. 0,182 Milliäquivalente ergaben.

Die Temperatur. Die meisten photochemischen Prozesse haben bekanntlich kleinere Temperaturkoeffizienten als die Dunkelprozesse. Infolgedessen müssen die photochemischen Gleichgewichtsverschiebungen bei höheren Temperaturen geringer als bei niederen werden, wie es schon in mehreren Fällen (Anthrazen-Dianthrazen, Sauerstoff-Ozon) nachgewiesen worden ist. Solange man sich jedoch in großem Abstande von dem Gleichgewichtszustande befindet, kann die Geschwindigkeit sehr wohl von dieser Änderung unabhängig sein.

Zwei Portionen 1-molares von je 10 ccm Ferrochlorid + 2,50 g festes Merkurichlorid wurden in einer Stunde unter Durchleitung von Kohlendioxyd belichtet. In der einen Flüssigkeit stieg die Temperatur nach und nach bis zu 60°, während die andere durch Überrieselung mit Wasser auf 20° gehalten wurde.

Nr.	t^0	HgCl
31	60	0 481
32	20	0,433

Da das Wasser die wirksamen Strahlen nicht absorbiert, ist

also die Geschwindigkeit in der warmen Flüssigkeit ein wenig größer als in der kalten.

Die Glassorte. Die einzige Bestimmung der Wellenlänge der wirksamen Strahlen, die ich bisher habe ausführen können, wurde in der Weise vorgenommen, daß drei Portionen von je 10 ccm 1-molares Ferrochlorid + 2,71 g festes Merkurichlorid gleichzeitig in Reagenzgläsern von Quarzglas, von Uviolglas und von gewöhnlichem Glase belichtet wurden.

Nr.		HgCl
33	Quarz	0,385
34	Uviol	0,110
35	Glas	0,065

Die wirksamsten Strahlen liegen somit unter 265 $\mu\mu$, von wo ab die Absorption des Uviolglases stark zunimmt. Aber auch für Strahlen oberhalb 300 $\mu\mu$, wo die Absorptionsgrenze des verwendeten Reagenzglases ungefähr lag, ist die Flüssigkeit empfindlich. Da weder Sauerstoff noch Merkurichlorid für Strahlen oberhalb 300 $\mu\mu$ eine meßbare Empfindlichkeit besitzt, ist dies ein neues Beispiel einer Regelmäßigkeit, die ich vor einiger Zeit[5]) beschrieben habe, wonach in einem photochemischen Oxydations-Reduktionsprozeß stets der oxydable Stoff derjenige ist, der den eigentlich lichtempfindlichen Bestandteil darstellt.

Anwendung der Reaktion für einen elektrischen Lichtakkumulator. Die Lichtreduktion des Merkurisalzes durch Ferrosalz kann nur durch eine Arbeitsleistung des Lichtes hervorgebracht werden. Es wird dies erstens dadurch bewiesen, daß die entgegengesetzte Reaktion, die Auflösung von Kalomel in einer Ferrichloridlösung, im Dunkeln (durch Erwärmung) freiwillig vor sich geht. Zweitens zeigen eine Reihe von Potentialmessungen an Ketten vom Typus:

$$\mathrm{Pt} \left| \begin{matrix} \text{n-FeCl}_2,\ \mathrm{HgCl}_2 \\ \mathrm{HgCl} \end{matrix} \right| \text{n-FeCl}_2,\ \mathrm{HgCl}_2 \ \vdots \ \begin{matrix} \mathrm{a}\ \%\ (\text{n-FeCl}_2,\ \mathrm{HgCl}_2) \\ +\ (100-\mathrm{a})\ \%\ \mathrm{FeCl}_3 \end{matrix} \right| \mathrm{Pt}$$

daß die Reaktion $\dddot{\mathrm{Fe}} + \dot{\mathrm{Hg}} \rightarrow \ddot{\mathrm{Fe}} + \ddot{\mathrm{Hg}}$ ganz einseitig verläuft.[6]) Da diese freiwillige Reaktion sich zwischen elektrolytischen Ionen abspielt, läßt sie sich bei geeigneter Anordnung elektromotorisch nutzbar machen. Die in der Mischung von Ferrichlorid und Kalomel durch Belichtung aufgespeicherte Energie kann also als elektrische Energie wiedergewonnen werden. Zudem geht diese freiwillige

Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur so überaus langsam vor sich, daß die aufgespeicherte Energie sehr lange aufbewahrt werden kann; das dadurch getriebene Element ist also als ein elektrischer Lichtakkumulator anzusehen. Es unterscheidet sich dadurch von allen bisher bekannten Photoelementen, deren Spannung gleich nach dem Verdunkeln nach dem Nullwert hin sinkt.

Die mit der Quarz-Quecksilberlampe erzielbaren maximalen Spannungen und die entsprechenden reduzierten Merkurisalzmengen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt; die erste Reihe enthält die ungefähren molaren Konzentrationen der Ferro-Merkurisalzlösungen, die zweite die Spannungen in Millivolt und die dritte die prozentische Ausbeute an Merkurosalz.

n-$FeCl_2$, $HgCl_2$	$\pi \cdot 10^{-3}$	HgCl
0,5	20	ca. 2
1	68	ca. 8
2	78	8
3	90	12,1
4	88	12

Die dadurch angezeigte Annäherung an einen Grenzwert mit steigender Konzentration hängt möglicherweise mit der mehr oder weniger vollständigen Absorption der wirksamen Strahlen zusammen. Die erreichte Maximalspannung wird dann durch die Kompensation der zugeführten Lichtenergie durch das neugebildete chemische Potential hervorgebracht. Diese Auffassung wird jetzt durch eingehende Absorptionsmessungen näher untersucht.

Literatur.

1) Ann. chim. phys. (5) **9.** 145. 1877.
2) Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1908.
3) Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 230. 1911.
4) Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 409. 1909; **8.** 197. 1910.
5) Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 229. 1911.
6) Nähere Erläuterungen über diesen Teil der Arbeit finden sich in den „Oversigter over det kgl. danske Vidensk. Selskabs Forhandlinger 1911, Nr. 6“, und „Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. 18, 1912“.

Kopenhagen, November 1911.

(Eingegangen 21. November 1911.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XI. Band. 1912. Heft 3.

Die Spektren der Lichtbogenaureole.

Von

Heinrich Hertenstein.

Mit 1 Tafel.

1. Einleitung.

Die vorliegende Arbeit unternahm ich auf Anregung von Prof. A. Hagenbach im Anschluß an seine Publikation „Über Bandenspektra" (Wüllner, Festschrift 1905). Prof. A. Hagenbach äußerte darin den Wunsch, daß man die Methode, von dem Bogen mittels einer Linse ein Bild auf den Spektrometerspalt zu entwerfen, dazu verwenden möchte, die Bogenflamme von verschiedenen Metallsalzen auf gewisse von ihm schon beobachtete Eigentümlichkeiten hin zu untersuchen. Hagenbach fand nämlich, daß in der Bogenflamme sehr oft Banden in einer Intensität auftreten, die der durch das Knallgasgebläse erzeugten wesentlich überlegen ist; ferner erscheinen in dieser Bogenflamme die Linien der Bogenspektren mit einer gewissen Auswahl.

Um nun über diese Verhältnisse, an die sich noch eine Anzahl Fragen über das Wesen und die Entstehungsbedingungen der Bogenflamme knüpfen, einige Klarheit zu gewinnen, unternahm ich die genaue spektroskopische Untersuchung derselben.

Damit zu keinen Mißverständnissen Anlaß gegeben wird, möchte ich an dieser Stelle den Begriff „Bogenflamme" näher auseinander setzen. Unter Bogenflamme verstehe ich das Flammengebilde, in welches sich der bei höheren Stromstärken (über 3 Amp.) zwischen vertikalen Elektroden brennende Bogen nach oben hin fortsetzt und das sich vielfach schon der Färbung nach vom inneren Teile des Bogens unterscheidet. Den Ausdruck „Aureole" werde ich im folgenden identisch mit „Bogenflamme" gebrauchen, obwohl der Begriff der Aureole von anderer Seite im verschiedensten Sinne angewandt wird.

Die Erzeugung der Bogenflamme gelingt bei großer Stromstärke und hoher Spannung (zur Erhöhung der Stabilität des Bogens) besser. Ich fand eine Netzspannung von 440 Volt bei einer Stromstärke von 6—10 Amp. recht günstig.

Über das Wesen und die Existenzbedingungen der Bogenflamme herrschen zurzeit noch verschiedene Meinungen. Nach der einen kommt sie durch chemische Prozesse zustande, die sich in der Grenzschicht von Gas und Bogen abspielen. Diese Ansicht wird unter anderen von Crookes und Tesla vertreten, auch Stark scheint ihr zuzuneigen.[1])

Eine andere Auffassung der Erscheinung wird u. a. von Lehmann vertreten, der in der Aureole enthaltene Strömungslinien als notwendig für deren Existenz hält.[2] Die Aureole würde nach dieser Auffassung einen Teil des Entladungsgebietes darstellen.

Gegen beide Auffassungen wendet sich eine Arbeit von W. Matthies[3]): „Über das H. Hertzsche Entladungsphänomen und die damit zusammenhängenden Erscheinungen der Aureole des Funken-Glimm- und Bogenstromes.“ Matthies zeigt in dieser Arbeit mittels Sondenversuche, daß in der Aureole weder Strömungslinien noch Potentialgradienten vorhanden sind, daß sie auch durch den Magneten nicht ablenkbar ist. Dies gelte nur für die äußeren Partien derselben, da der Übergang von der Strombahn zur Aureole kein schärfer sei und die der Strombahn am nächsten liegenden Teile schon infolge der starken Ionisation, die in der Aureole herrsche, von Strömungslinien nicht ganz frei sein würden; mit anderen Worten die Dichte der Strömungslinien werde zwar rasch aber doch stetig von innen nach außen abnehmen.

Daß chemische Prozesse nicht die Existenzbedingung der Aureole sein können, schließt Matthies aus dem Umstande, daß Lichtbogenaureolen schon in elementaren Gasen möglich sind.

Dieser Schluß ist nicht zwingend, da auch elementare Gase sich an chemischen Reaktionen beteiligen können. So wies z. B. Arons[4]) die Bildung der Stickstoffverbindungen bei folgenden Metallen nach: Zink, Cadmium, Kupfer, Eisen, Platin, Aluminium, Blei und Magnesium.

Die auf die Lichtbogenaureole bezüglichen Resultate Matthies sind ungefähr folgende: Die Aureole ist eine sekundäre Erscheinung in der Gasmasse, die jede Gasentladung unter geeigneten Bedingungen begleiten kann. Sie wird hervorgerufen durch die in der eigentlichen Strombahn stark ionisierten und aus dieser durch Ex-

pansivkräfte herausgeschleuderten Gaswolken. In diesen Gaswolken findet eine der Ionisierungsstärke entsprechende Rekombination der Ionen bzw. der Elektronen mit den positiven Atomionen statt. Die bei dieser Wiedervereinigung frei werdende Ionenenergie setzt sich zum Teil in Wärme, zum Teil in Lumineszenzstrahlung um. Wie schon erwähnt, ist die Existenz der Aureole nicht an in ihr vorhandene freie Spannungsgefälle und Strömungslinien geknüpft. Es können event. auch chemische Prozesse das Aureolphänomen modifizieren, jedoch stellen sie dann keine Existenzbedingungen desselben dar, sondern sie sind lediglich sekundärer Natur.

Über die Temperatur der Bogenflamme lassen sich keine genauen Angaben machen. Aus gewissen spektroskopischen Resultaten zu schließen, muß in ihr eine Temperatur herrschen, die höher ist als die des Leuchtgassauerstoffgebläses.

An dieser Stelle möchte ich noch der Arbeiten Lenards[5]) Erwähnung tun. Sie stehen mit dem Gegenstande meiner Betrachtung insofern im Zusammenhang, als sie über die Zentren der Lichtemission im Bogen und in der Flamme Aufklärung zu geben suchen. Nach Lenard wird die Hauptserie der Alkalien von neutralen Atomen, die erste, zweite, dritte usw. Nebenserie aber von Ionen ausgesandt, welche ein, zwei, drei usw. Elektronen verloren haben. Als Stütze dieser Theorie führt Lenard u. a. an, daß die Emissionszentren der verschiedenen Serien in der Lichtquelle räumlich getrennt seien. Entwerfe man ein Bild der Flamme oder des Bogens im weit geöffneten Spalt eines Spektroskops, so sehe man jede Spektrallinie in der Form des sie emittierenden Teiles der Lichtquelle. Es lasse sich so erkennen, daß die Serien von ineinander geschachtelten und daher verschieden großen Hohlflammen herrühren.

Auf diese Arbeiten erwiderte Kayser[6]) in einer Abhandlung „Zu den Hypothesen über die Emissionszentren der Serinspektra" (nach Versuchen von Li Fo Ki), worin er gestützt auf die Versuche von Li Fo Ki die Beobachtung der geschachtelten Hohlflamme nur als einen Temperatur- resp. Intensitätsabfall vom Innern der Flamme (oder des Bogens) nach außen hin auslegt und damit die verschiedene Größe der Bilder nur von der verschiedenen Intensität der Linien herrührend erklärt. Eine zweite Abhandlung Kaysers,[7]) die sich gegen eine Stellungnahme Pucciantis für diese Hypothese richtet, ist nur eine Bestätigung seiner schon einmal darüber geäußerten Ansicht. Wenn Lenards Hypothese nicht nur für die Alkalien gelten soll, so mag ein Resultat der vorliegenden Arbeit,

das ich vorgreifend hier anführen will, in dieser Meinungsverschiedenheit etwas beitragen. Ich fand nämlich in der Bogenflamme, also in der äußersten Zone des Bogens (von Kupfer) die beiden Nebenserien vertreten, was ja nach Lenard nicht gut möglich wäre, da sich die Emissionszentren der Nebenserie erst in den inneren Teilen des Bogens und dazu noch räumlich getrennt finden sollten.

Die spektroskopische Untersuchung der Aureole ist, soviel mir bekannt, bis jetzt noch nicht systematisch unternommen worden. Matthies, dessen Arbeit ich zitierte, stellte eine solche in Aussicht. Der Zweck der vorliegenden Abhandlung ist die spektroskopische Untersuchung der Bogenflamme und der Vergleich der Spektren derselben mit dem Bogen und dem Flammenspektrum. Aus den erhaltenen Resultaten lassen sich vielleicht Schlüsse auf das Wesen, die Entstehungs- und die Existenzbedingungen der Aureole ziehen. Die Arbeit kann nicht auf Vollständigkeit Anspruch erheben, sie möge vielmehr als ein bescheidener Beitrag zur Aufklärung der genannten Verhältnisse angesehen werden.

2. Untersuchungsmethode und Apparate.

Die Untersuchungsmethode, die ich anwandte, bestand darin, daß ich den Bogen resp. die Bogenflamme in natürlicher Größe mit einer Linse von ca. 13,5 cm Brennweite auf den Spalt des Spektrographen projizierte.

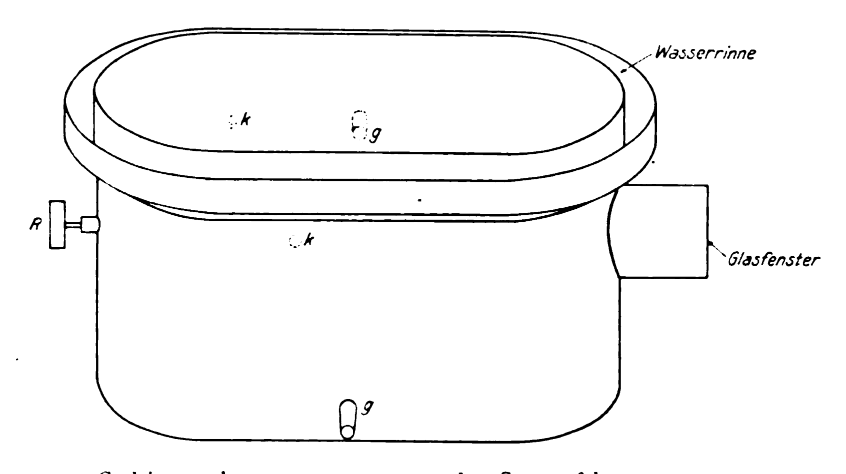
Als Lampe benutzte ich eine gewöhnliche Handregulierlampe.

Der Spektrograph, der mir zur Verfügung stand, war ein mit zwei Flintglasprismen von ca. 60° brechendem Winkel ausgestattetes Spektrometer der Société Genevoise, welches an Stelle des Fernrohres eine Kamera trägt. Die Brennweite des achromatisierten Kollimatorobjektives betrug ca. 32 cm, der Linsendurchmesser 3,4 cm; die Brennweite des achromatisierten Kameraobjektives ca. 38 cm bei einem Linsendurchmesser von 3,4 cm. Um den Einfluß der Randstrahlen zu beseitigen, war zwischen dem Kameraobjektiv und den Prismen eine kreisförmige Blende von 1,4 cm Durchmesser in den Strahlengang geschaltet. Der Spalt konnte durch Kläppchen teilweise oder ganz verdeckt werden. Ich machte von dieser Einrichtung keinen Gebrauch, sondern benutzte kleine Blechstreifen, die von außen, ohne den Spektrographen zu benutzen, vor den Spalt gebracht werden konnten.

Die beiden Prismen waren vor Lichtzutritt von außen sorgfältig durch ein Kartongehäuse und eine Tuchumhüllung geschützt, so

daß voraussichtlich während den einzelnen Aufnahmen und den kurzen Expositionszeiten keine Veränderungen der Lage und der Brechbarkeit und damit eine Verschiebung der Linien eintreten konnten. Es war dieser Punkt von einiger Bedeutung für mich, da ich die Aufnahme der Aureole und des Eisenspektrums (als Vergleichsspektrum) immer nacheinander ausführen mußte. Wie ich mich nachträglich durch eine Anzahl Koinzidenzen überzeugen konnte, hatte sich während der beiden Aufnahmen nichts verschoben.

Für die Untersuchung der Aureole in verschiedenen Gasen bediente ich mich der folgenden Einrichtung. Ein Kasten aus verzinktem Eisenblech von ungefähr 24 cm Höhe, 17,5 cm Breite und 37 cm



g = Gasleitungsrohre k = Stromzuführungen
R = Regulierschraube für die Bogenlampe im Innern des Kastens.

Länge mit vier abgerundeten Kanten (siehe Zeichnung) wurde oben mit einem luftdicht schließenden Deckel versehen, und zwar so, daß um den oberen Rand des Kastens außen eine Wasserrinne lief, so daß der Rand des Deckels einige Zentimeter tief in das Wasser der Rinne zu tauchen kam. An der vorderen Wand des Kastens war ein Ansatzrohr aus Messing mit eingekittetem Fenster angebracht. Auf der einen Seitenwand die Rohre für die Stromzuleitung und das Gasableitungsrohr, auf der anderen Seite das Gaszuleitungsrohr. Durch die hintere Wand führte ich die Regulierschraube der Lampe. Der Inhalt des Kastens betrug ungefähr 12,5 Liter. Das Ganze stand in einem Blechbassin und konnte von oben mit Wasser berieselt werden, um eine zu starke Erwärmung zu verhindern.

Die Füllung geschah in der Weise, daß ich so lange Gas durch den Kasten strömen ließ, bis die notwendige Reinheit anzunehmen war.

Die Aufnahme bei unruhig brennendem Bogen mußte ich oft in der Weise vornehmen, daß ich die Regulierung der Lampe in der einen Hand und die Linse, mittels der ich die Bogenflamme auf den Spalt projizierte, in der anderen Hand behielt, um die gewünschte Partie der Aureole auf dem Spalt zu behalten und den Bogen am „Klettern" zu verhindern. Die Expositionszeit der Aureole war gegenüber der des Bogens gewöhnlich lange, oft über eine Viertelstunde (bei 20--40 Sek. Exposition für den Bogen), selbst bei großer Intensität der Aureole.

Als Stromquelle stand mir eine Akkumulatorenbatterie mit einer maximalen Spannung von 72 Volt zur Verfügung und die städtische Leitung mit Spannungen von 220 Volt oder bei Verbindung des positiven mit dem negativen Leiter von 440 Volt. Gewöhnlich erwies sich die Netzspannung von 440 Volt am günstigsten bei einer mittleren Stromstärke von 4—6 event. 8 Amp. Da ich für diese Spannung zu wenig Drahtwiderstände besaß, mußte ich zu einem Flüssigkeitswiderstand meine Zuflucht nehmen. Dies zog die Unannehmlichkeit nach sich, daß sich im Verlaufe der Exposition die Stromstärke oft um 1 Amp. (infolge Erhitzung der Flüssigkeit) vergrößerte. Die Angaben über die Stromstärke stellen deshalb gewisse Mittelwerte dar.

Die verwendeten Platten waren Perutz-Perorto (Grün- und Rotsiegel) und Wratten und Wainright. Für Aufnahmen im Rot erwiesen sich diese letzteren am besten. Ihre Empfindlichkeit soll bis 7000 Å.-E. reichen, doch ist dafür eine große Intensität der Spektrallinien notwendig. Die günstige Sensibilisierung im Rot scheint im Blau und Violett eine etwas geschwächte Empfindlichkeit zu bedingen.

Als Entwickler diente mir Glycin Hauff mit Pottasche und Natriumsulfit.

Zum Ausmessen der Platten benutzte ich das eigens für diesen Zweck gebaute Meßmikroskop (Firma Otto Töpfer u. Sohn, Potsdam) der hiesigen Anstalt von folgender Konstruktion: an Stelle des Objekttisches und der bei einem gewöhnlichen Mikroskop noch damit verbundenen Einrichtung befindet sich ein Gestell, in welchem eine Mikrometerschraube von ca. 10 cm Länge gelagert ist, welche bei Drehung eine Mutter verschiebt; diese Mutter nimmt dann den Rahmen mit, auf den die zu messende Platte gelegt wird. Unter

dem Rahmen befindet sich der drehbare Spiegel, welcher das Tageslicht durch die Platte reflektiert. Der Mikrometerkopf der Schraube ist in 100 Teile geteilt und erlaubt noch die Schätzung eines Zehntel. Die Ganghöhe der Schraube beträgt 0,5 mm, der Meßbereich 8 cm. Die Vergrößerung des Mikroskops ist 20fach. Nimmt man bei der Ablesung eine Genauigkeit von $^2/_{10}$ Teilstrich als erreichbar an, so kann $^1/_{1000}$ mm mit der Vorrichtung noch abgelesen werden.

Zur Einstellung auf die einzelnen Linien dient ein stehendes Fadenkreuz mit einem Winkel von ca. 35° zwischen den Fäden.

Die Spektren wurden je nach ihrer Schärfe 3—5mal durchgemessen und aus den Ablesungen das arithmetische Mittel genommen. Unscharfe Kanten wurden vor der Messung unter der Lupe punktiert. Die Aufnahmen waren bei schräg gestellter Platte durch das ganze Spektrum von brauchbarer Schärfe.

3. Die Ausmessung der Spektren.

In dem Eisenspektrum, das bei allen Aufnahmen als Vergleichsspektrum diente. wählte ich eine Anzahl besonders scharfer und ausgezeichneter Linien, ca. 30—40, und markierte sie; dann wurde das Spektrum unter dem Mikroskop durchgemessen.

Durch graphische Interpolation bestimmte ich zunächst die erforderliche Zahl von Eisennormalen und zwischen diesen interpolierte ich auf die gewünschten Linien oder Kanten.

Der Maßstab, in dem ich die Wellenlängen und Ablesungen auftrug, war so, daß 1 Å.-E. = 1 cm und 10 Trommelteile = 1 cm darstellten. Bei diesem Maßstabe konnte dann die Genauigkeit der mikroskopischen Ablesung noch eben ausgenutzt werden. Denn $^1/_5$ Trommelteil entsprechend $^1/_5$ mm kann mit einiger Sicherheit noch aufgetragen werden.

Diese Vermessungsmethode war ziemlich mühsam, da die Intervalle so kurz wie möglich gewählt werden mußten, um noch lineare Interpolation zu gestatten. Den Versuch, eine Korrektionsformel anzuwenden unter der Annahme, daß die Verbindungslinie der beiden Punkte, zwischen denen interpoliert wird, ein Teil eines Kreisbogens bildet, gab ich als zu zeitraubend auf. Schließlich bestimmte mich auch der Umstand, daß die Länge der Spektralbezirke gegen Rot zu stark abnimmt und so die Genauigkeit der Ablesungen verringert, diesen Punkt nicht mehr als nötig zu beachten.

Die Länge der einzelnen Bezirke auf den Photographien sei im folgenden kurz angegeben:

Orange	6403—6060 ca. 3 mm	1 mm = 114 Å.-E.
	6046—5890 ca. 1,5 mm	1 mm = 100 „
Gelb	5890—5615 ca. 3 mm	1 mm = 90 „
	5615—5270 ca. 4,8 mm	1 mm = 72 „
Grün	5270—5005 ca. 4,5 mm	1 mm = 59 „
	5005—4737 ca. 5,7 mm	1 mm = 47 „
Blau	4737—4495 ca. 6,3 mm	1 mm = 38 „
Indigo	4495—4282 ca. 7 mm	1 mm = 30 „
Violett	4282—4127 ca. 6,3 mm	1 mm = 25 „
	4127—4045 ca. 3,7 mm	1 mm = 22 „
	4045—3920 ca. 6,5 mm	1 mm = 20 „
Ultraviolett	3920—3813 ca. 6,5 mm	1 mm = 16 „
	3813—3728 ca. 6 mm	1 mm = 14 „
	3728—3680 ca. 3,8 mm	1 mm = 13 „
	3680—3609 ca. 6,3 mm	1 mm = 11 „

Wie schon aus der Tabelle ersichtlich ist, beträgt die Entfernung der beiden Natriumlinien nicht ganz $^1/_{15}$ mm. (Die Bezeichnung der Spektralbezirke nach Farben hält sich an die Listingsche Skala). Die Ausdehnung des ganzen Spektrums von der Wellenlänge 6381 bis zur Wellenlänge 3609 beträgt ca. 75,5 mm. Als Vergleich dazu mag dienen, daß in den Aufnahmen mit dem großen Konkavgitter von 6,6 m Rad. des Bonner Institutes auf 1 mm der Platte 2,56 Å.-E. kommen, während in der Aufnahme mit dem kleinen Konkavgitter desselben Institutes auf 1 mm 16,8 Å.-E. kommen.

Die Messungsgenauigkeit, die ich erreichen konnte, betrug im Orange 2 Å.-E, im Blau 0,2 Å.-E. Wenn die Fehlergrenzen bei der Vermessung des prismatischen Spektrums so große sind, so ist es nicht zum kleinsten Teil dem Umstand zuzuschreiben, daß die Interpolationen um so ungünstiger werden, je mehr man sich dem Rot nähert, durch den Mangel an passenden Eisennormalen.

Die Eisennormalen entnahm ich dem Wattschen Index of spectra.[8])

Aus praktischen Gründen war ich gezwungen, die Vergleichsaufnahme mit dem Eisenspektrum nach der Aufnahme des Bogens auszuführen und dabei durch geeignet angebrachte Blenden (Blechstreifen) den entsprechenden Spaltteil zu verdecken. Auf eine Platte

gelangten in der Regel drei Aufnahmen: der innere Bogen, die Aureole und das Eisenspektrum oder das Flammenspektrum. Bei den Aufnahmen des Kohlebogens mit Substanz unterließ ich es nie, den Kohlebogen und die Aureole des Kohlebogens aufzunehmen, bevor ich die Kohlen mit Substanz beschickte, denn nur so konnte ich einigermaßen eine Kontrolle über das gewinnen, was durch die eingeführte Substanz Neues im Spektrum hinzutrat.

Vor jeder Serie von Aufnahmen mit Kohleelektroden ließ ich den Bogen längere Zeit zwischen den Elektroden brennen, um die Spitzen derselben etwas von den Verunreinigungen zu befreien.

Die Kohlen, die mir zur Verfügung standen,[9]) waren von ausgezeichneter Reinheit (soweit man dies von Elektrodenkohlen überhaupt sagen kann); die Verunreinigungen traten, wie aus den Aufnahmen ersichtlich ist, bei Beschickung mit Substanz sehr stark zurück.

Das Einbringen der Substanz in den Bogen führte ich so aus, daß ich die Kohle mit einer Bohrung versah und in diese die Substanz einpreßte. Versuche, die Substanz auf Kohlestäbchen in den Bogen zu bringen, mißlangen. Ebenso führten Versuche, die Substanz anstatt in Kohleelektroden in Metallelektroden (natürlich von demselben Metall, das sich in der Substanz befand) zu bringen, nicht zum Ziele wegen der zu niedrigen Verdampfungstemperatur der Metalle.

Die Metalle, deren Aureolenspektrum ich untersuchte, waren folgende: Kupfer, Zinn, Blei, Zink, Cadmium, Aluminum und Eisen. Die Salze, von denen ich ein Aureolenspektrum zu erlangen trachtete, folgende: Kupferchlorid, Kupferchlorür, Kupferbromid und Kupferfluorid, ferner Zinnchlorid, -bromid und -jodid, Silberchlorid, Bleichlorid, -bromid, -jodid und -fluorid und Dikaliumdichromat.

Von den Metallen mußte ich das Blei, Zink, Cadmium und Aluminium zuerst noch in geeignete Elektrodenform gießen.

Bei einzelnen Metallen, wie z. B. bei Blei, Zink, Cadmium war es ziemlich schwer eine Aureole zu erhalten; die Metalle schmolzen fortwährend ab, obwohl ich sie in ziemlich dicken Elektroden anwandte. Das Aluminium hat die unangenehme Eigenschaft, sich nach dem Erlöschen des Bogens mit einer dichten, nichtleitenden Oxydhaut zu überziehen und so dem Durchgang des Stromes einen enormen Widerstand entgegenzusetzen. Der Bogen konnte dann nur wieder entzündet werden, nachdem diese Oxydhaut abgefeilt worden war.

Bei Eisen und Kupfer erfolgt die Bildung der Aureole sehr leicht bei Anwendung genügender Spannung; selbst in Kohlensäure und verdünntem Sauerstoff brennen diese Bogen noch recht gut.

Bei Kupfer fand ich noch eine gewisse Merkwürdigkeit, indem nämlich beim Einleiten von Sauerstoff in die Luftatmosphäre — diese Untersuchung wurde im Blechkasten gemacht — die Stromstärke etwas abnahm, während eigentlich infolge einer intensiveren Oxydation des Kupfers und damit einem intensiveren Materialtransport eine Erhöhung der Stromstärke zu erwarten wäre. Eine ähnliche Beobachtung wurde schon von King gemacht. Eine Erscheinung ebenfalls von nebensächlichem Charakter ist die Bildung von Stickoxyd resp. Stickdioxyd, die mir bei Kupferelektroden in stärkerem Maße als bei anderen auffiel. Wenigstens glaubte ich dies dem Geruch nach zu bemerken.

4. Das Bogenflammenspektrum des Kupfers.

Eine Untersuchung über die Bogenflamme dieses Metalls konnte ich bis jetzt in der Literatur nicht finden. Wie jedoch ein Vergleich mit dem Flammenspektrum von Hartley und der Aufnahme des Kupferbogens in dem Atlas der Emissionsspektra von Hagenbach und Konen zeigt, sind eine Anzahl Banden schon in bekannten Aufnahmen.

Die Aufnahme, deren Vermessung ich gebe, ist mit Wratten- und Wainright-Platten gemacht. Ich projizierte den Teil der Aureole, der in der Nähe der negativen Elektrode sich befand, auf den Spalt. Die Netzspannung betrug 220 Volt, die Stromstärke ca. 5,5 Amp. Die Exposition der Bogenflamme dauerte 15 Minuten.

Die Abschattierung der gefundenen Banden ist vorwiegend nach Rot.

λ	I	
4005	1	Beginn einer nach Rot laufenden Bande
4022,83	3	Kupferlinie
4062,94	5	Kupferlinie
4182,4	3	
4226,6	4	wahrscheinlich Kadmiumlinie
4275,32	3	Kupferlinie
4280	4	Beginn einer nach Rot laufenden Bande

(Fortsetzung.)

λ	I	
4452,5	8	Kante einer nach Rot laufenden Bande
4457,3	8	
4464,3	7	
4476,2	4	
4480,59	2	Kupferlinie
4511,3	4	diffuse Bande mit 4 Linien
4518,4	5	
4525,4	5	
4531,0		Kupferlinie
4531,7	6	
4563,8	4	kurze nach Rot absch. Bande od. einseitig verbreiterte Linie
4584,3	6	kurze nach Rot absch. Bande od. einseitig verbreiterte Linie
4606,9	6	Linie ganz schwach nach Rot verbreitert
4620,9	4	Linie ganz schwach nach Rot verbreitert
4636,6	6	nach Rot abschattierte Bande
4651,2	3	Linie in dieser Bande, ganz unscharf
4678,4	4	Cadmiumlinie
4688,2	5	bilden scheinbar die Begrenzung einer kurzen Bande
4697,2	5	
4712,1	7	Kante einer nach Rot abschattierten kurzen Bande
4720,8	7	
4733,4	4	scheinbar nach Blau verbreiterte Linie
4737,4	5	
4771,1	6	1. Kante einer nach Rot laufenden Bande
4789,6	4	2. Kante derselben Bande, sehr unscharf
4828,6	4	1. Kante einer nach Rot abschattierten Bande
4836,8	4	2. Kante
4844,7	1	3. Kante
4854,3	5	1. Kante einer nach Rot abschattierten Bande
4863,7	5	2. Kante
4873	2	3. Kante
4884	5	1. Kante einer nach Rot abschattierten Bande
4894,7	3	2. Kante
4904,1	1	3. Kante
4917,15	5	Kante einer nach Rot abschattierten Bande
4996,6	1	Linie
5010	1	diffuse Bande oder Linie
5031,7	1	Linie
5038,6	1	Kante einer nach Rot absch. kurzen Bande, sehr schwach
5071,2	2	Kante einer nach Rot abschattierten Bande
5105,75	10	Kupferlinie
5153,33	4	Kupferlinie
5218,45	5	Kupferlinie
5237	5	kurze nach Blau abschattierte Bande
5241,6	5	kurze nach Rot abschattierte Bande
5284	3	Intensitätsmaximum einer diffusen Bande
5313	5	Linie
5347	4	Kante ein. nach Rot absch. Bande (od. einseitig verbr. Linie)
5390	6	Intensitätsmaximum einer einseitig nach Rot verbr. Linie
5470	3	Intensitätsmaximum einer einseitig nach Rot verbr. Linie
5531	5	1. Kante einer nach Rot abschattierten Bande
5556,6	3	2. Kante
5700,39	8	Kupferlinie
5782,36	10	Kupferlinie
5850	5	Intensitätsmaximum einer nach Rot absch. diff. Bande

(Fortsetzung.)

λ	I	
5890,19	6	
5896,16	4	
5950	5	Intensitätsmax. einer nach Rot absch. diff. Bande
6046,2	9	1. Kante einer nach Rot absch. Bande, einem Auftakt vergl.
6060,5	9	2. Kante
6148,3	10	1. Kante, einem Auftakt vergleichbar
6162,8	10	2. Kante einer nach Rot absch. Bande
6282,8	1	1. Kante } gebaut wie die vorhergehenden
6296,5	8	2. Kante } gebaut wie die vorhergehenden
6380,9	8	
6403,5	2	
		1. Kante (nicht vermeßbar)
6547,4	2	2. Kante der nach Rot absch. Bande

Wie man aus der Aufnahme entnehmen kann, gehen von der Bandenkante 4005 eine Anzahl Linien aus, die jedoch für eine Vermessung zu schwach sind. Hingegen lassen sich die von der Bandenkante 4280 ausgehenden Linien mit einiger Sicherheit vermessen. Sie seien in der folgenden Tabelle wiedergegeben; gleichzeitig gebe ich die Vermessung der Hartleyschen Bande 4280 zum Vergleiche an.

Von mir gemessene Wellenlängen λ	Vermessung der Flammenbande 4280 durch Lanzrath			
	I. Kante 4279,87		II. Kante 4327,85	
	1. Serie	2. Serie	1. Serie	2. Serie
4280,1	4279,87	4279,87		
	4280,11	4280,36		
	4280,82	4281,24		
4282,4	4281,92	4282,56		
4283,7	4283,42	4284,22		
4285,7	4285,36	4286,27		
4288,01	4287,66			
4290,50	4290,39	4291,64		
4293,73	4293,50			
4294,40		4294,98		
4317,31		4317,22		
4320,90	4320,77			
4322,70		4322,84	[4327,85]	
4325,92	4326,71		[4328,29]	
4328,84		4328,86	[4328,86]	
4333,06	4333,12		[4330,45]	
4335,20		4335,29	[4332,24]	
4339,60	4339,90			
4342,09		4342,08		
4347,12	4347,12		4339,90	
4349,28		4349,25	[4343,34]	
4354,28	4354,69		[4347,12]	

(Fortsetzung.)

Von mir gemessene Wellenlängen λ	Vermessung der Flammenbande 4280 durch Lanzrath			
	I. Kante 4279,87		II Kante 4327,85	
	1. Serie	2. Serie	1. Serie	2. Serie
			4351,50	
4356,95		4356,81	4356,11	4356,20
4363,04			4361,18	
4364,86		4364,77	4360,81	7364,78
4370,84				4370,47
4373,15			4379,21	
4375,92				4376,53
4381,68		4381,81		4383,14
4390,98		4390,89		4390,02
4397,32				4397,27
4400,51		4400,35		4404,91
4409,87		4410,19		
4412,43				4413,11

In dem Spektrum der Aureole sind folgende Kupferlinien vorhanden: 4022,83; 4062,94; 4275,32; 4480,59; 4531,0; 5105,75; 5153,33; 5218,45; 5700,39; 5782,30.

Davon würden nach Kayser und Runge die Linien: 5218,45; 5153,33; 4062,94 und 4022,83 zur ersten Nebenserie zu zählen sein; von der zweiten Nebenserie wären nur die Glieder 4531,0 und 4480 vorhanden. Das Paar 5782,30; 5700,39 kann zu keiner Nebenserie gezählt werden.

Es erschienen also von den Gliedern der ersten Nebenserie jeweilen nur die intensivsten, wie dies aus der Tabelle, die Kayser in seiner Spektroskopie[10]) angibt, hervorgehen mag.

(ur bedeutet unscharf nach Rot; uR bedeutet unscharf und umgekehrt.)

λ im Bogen	Intensität	λ in der Aureole	Intensität
5220,25	6 ur		
5218,45	10 ur	5218,45	9
5153,33	8 ur	5153·33	8
4063,50	2 uR		
4062,94	8 uR	4062,94	9
4022,83	8 uR	4022,83	8
3688,6	3 u		
3654,6	3 u		

Für die Glieder der zweiten Nebenserie gibt Kayser folgende Tabelle:

λ im Bogen	Intensität	λ in der Aureole	Intensität
4531,04	7 u	4531,0	2
4480,59	7 u	4480,59	2
3861,88	3		
3825,13	2		

Auch hier wieder treten nur die intensivsten Linien auf. Natürlich sind auch die beiden Linien 4062,94 und 4022,83, die von Kayser mit R (reversed) bezeichnet sind, auf meiner Aufnahme nicht mehr als umgekehrt zu erkennen.

Von den zehn gemessenen Kupferlinien in der Aureole gehören vier der ersten Nebenserie, zwei der zweiten Nebenserie an und zwei Linien: 5782,3 und 5700,39 weisen mit einem Paar, das im Ultravioletten liegt (auf der Aufnahme aber nicht mehr vorliegt), 3274,06 und 3247,65 die Gesetzmäßigkeit der gleichen Schwingungsdifferenz auf.[11])

Nur zwei der gemessenen Linien unterliegen keinen Gesetzmäßigkeiten. Man könnte hier vielleicht auf den Gedanken geführt werden, es möchte eine andere Auswahl der Linien in der Aureole als nur die der Intensität nach stattfinden, etwa eine Auswahl nach Serien und Nichtserienlinien. Ein Vergleich der gemessenen Linien mit den Linien im Bogenspektrum mit der Intensität 8, 9 und 10 (Linien geringerer Intensität als 8 konnte ich in meiner Aufnahme nicht mehr erkennen) drückt diese Wahrscheinlichkeit beträchtlich herab. Ich gebe in der vorliegenden Tabelle alle Linien des Bogenspektrums mit einer Intensität von mindestens 8 an (nach Kayser und Runge),[12]) die in dem betrachteten Bereich liegen, und gebe gleichzeitig an 1. die gemessenen, 2. diejenigen, die bei okularer Betrachtung wahrnehmbar sind, ihrer zu geringen Intensität und Schärfe wegen aber nicht gemessen werden konnten und 3. diejenigen, die ich selbst bei ganz genauer okularer Untersuchung nicht entdecken konnte.

λ	I	
5782,30	8	gemessen
5700,39	8	gemessen
5218,45	10 R	gemessen
5153,33	8 R	gemessen
5105,75	8 R	gemessen
4704,77	8	nicht wahrnehmbar
4651,31	8	wahrnehmbar

(Fortsetzung.)

λ	I	
4587,19	10	unsicher, ob vorhanden, weil von ein. Bande etwas verdeckt
4539,98	8 R	nicht wahrnehmbar
4531,04	8 R	gemessen
4480,59	8 R	gemessen
4378,40	8 R	nicht wahrnehmbar
4275,32	8 R	gemessen
4022,83	10 r	gemessen

Es sind nach dieser Tabelle nur drei Bogenlinien mit der Intensität 8 mit Sicherheit nicht vorhanden und die Wahrscheinlichkeit, daß das Vorkommen der Bogenlinien in der Aureole an die Intensität derselben und nicht an andere noch unbekannte Gesetzmäßigkeiten gebunden ist, erscheint ziemlich groß.

Außer diesen Bogenlinien finden sich noch zwei Banden mit den Kanten 4005 und 4280; von diesen läßt nur 4280 eine nähere Vermessung zu, während 4005 zu schwach ist. Ich erhielt keine Aufnahmen der Aureole, die eine Vermessung der Bande 4005 zugelassen hätten, hingegen zeigt eine Reihe die beiden Banden überhaupt nicht. Ich kann dabei keinem anderen Umstand als der hohen Stromstärke (über 10 Amp.), die ich anwandte, die Schuld geben.

Die beiden Banden wurden mit noch drei anderen wohl zum erstenmal von Hartley u. Ramage in einer Abhandlung „Banded flame-spectra of metals[13]) ausführlich publiziert und die Kanten gemessen.

Dieselben sind:

λ		
4689	starke	Bande
4649	„	„
4280	sehr „	„
4005	„	„
3777	schwache	„

Die Banden schreibt Hartley dem Kupfer selbst zu und nicht einem Oxyd, da er die Analogie zwischen den Flammenspektren des Silbers, des Goldes und des Kupfers für zu überzeugend hält. Dieser Ansicht neigte auch Kayser zu und nennt es Kupferbandenspektrum.

In einer früheren Abhandlung „Flame-spectra at High Temperatures“[14]) stellt Hartley fest, daß das Bandenspektrum des Silbers und des Goldes wirklich dem Metall angehören: „since no oxides

of these metals can exist at the temperature of the flame employed". Hartley hat in der zuerst genannten Abhandlung 1901 sehr schöne Photographien dieser und noch einer ganzen Anzahl anderer Metallbandenspektren veröffentlicht.

Eine genauere Vermessung der Banden 4280 und 4005 sowie die Untersuchung der Struktur wurde von Lanzrath[16]) vorgenommen. Mit dieser Vermessung habe ich meine verglichen.

Außer diesen beiden sind zahlreiche kurze Banden über das Spektrum regellos zerstreut (ob sie auflösbar sind, kann ich wegen der zu geringen Dispersion meines Apparates nicht entscheiden). Im Orange treten fünf schöne regelmäßige Banden mit je zwei Kanten auf (die erste Kante jeder Bande hat das Aussehen einer schwach nach Rot verbreiterten Linie), doch ist es nicht unmöglich, daß mit besser sensibilisierten Platten und bei noch längerer Exposition einige mehr sich ergeben.

Das Charakteristische für das ganze Spektrum der Aureole ist, daß sämtliche Banden nach Rot abschattiert sind.

Die Banden im Orange 6060,5 und 6162,8 finden sich schon im Atlas von Hagenbach und Konen und in den „Spectres lumineux von Lecoq de Boisbaudran.

Die Kupferbogenflamme in Kohlensäure.

Um den Einfluß der Atmosphäre festzustellen, brannte ich den Bogen mittels der am Anfang beschriebenen Vorrichtung in Kohlensäure. Ich wählte eine Expositionszeit von 15 Minuten für die Bogenflamme (die Netzspannung betrug 220 Volt, die Stromstärke 9,5 Amp.). Durch das unruhige Brennen kam der Bogen einigemale selbst auf den Spalt, deshalb finden sich auch die intensivsten Kupferbogenlinien in der Aureole wieder. Außer diesen Linien sind noch die meisten Banden der Aufnahme in Luft vorhanden. Von den Hartleyschen Banden tritt nur 4280 auf.

Der einzige Unterschied gegenüber der Aufnahme der Aureole in Luft besteht darin, daß die Intensität dieses Bandenspektrums eine viel geringere ist (obwohl die Stromstärke bei dieser Aufnahme größer ist als bei der letzten). Ein Unterschied nebensächlicher Art zwischen dem Bogen und der Aureole in Kohlensäure ist noch der, daß im Bogen fast die sämtlichen Kohlebanden (mit Ausnahme von 6187) und Cyanbanden auftreten, während in der Aureole nur die Cyanbanden 3883 und 4216 (ganz schwach wahrzunehmen sind.

Aus der Untersuchung in Kohlensäure resultiert offenbar nur, daß durch die Kohlensäure die Intensität der Banden geschwächt wird.

Die Kupferbogenflamme in sauerstoffreicherer Luft.

Das Gegenteil davon bewirkte eine Atmosphäre von Luft mit Sauerstoff gemischt (zu gleichen Teilen). Bei einer Expositionszeit von 2 Min. und 7 Amp. Stromstärke erhielt ich in diesem Gasgemisch eine Aufnahme, die fast alle Details der Aufnahme in gewöhnlicher Luft bei 15 Min. Expositionszeit und 5,5 Amp. aufwies. Die Vergleichsaufnahme mit 2 Min. Expositionszeit und 7 Amp. in gewöhnlicher Luft ergab fast nichts.

Der Bogen brannte, wie schon früher beobachtet wurde, in Sauerstoff ziemlich schwierig und zeigte die Tendenz auszugehen.

Daß beim Kupferbogen ein Sinken der Stromstärke eintritt, wenn Sauerstoff zugeführt wird, habe ich schon erwähnt, ich glaube dies könnte mit einer Äußerung Kings in Einklang stehen, der zu dem schwierigen Brennen des Kupferbogens in Sauerstoff die Bemerkung macht: „this action may be due to the formation of a non conducting coating of copper oxide on the terminal though it is doubtful if this forms in the arc itself.“[16])

An dieser Stelle möchte ich noch einen Vergleich der Intensität der Kupferbogenlinien in der Aureole im Sauerstoff-Luftgemenge mit der Intensität der Linien im Bogen geben.

	λ im Bogen	I	Aureole (in Sauerstoff mit Luft) I
P	5782,30	8	9
P	5700,39	8	3,5
I N I, 4	5218,45	10 R	3
I N I, 4	5153,33	8 R	2
	5105,75	8 R	10
	4704,77	8	3
	4697,62	4 U	1
	4651,31	8	7
	4587,19	10 U	5,5
	4539,98	8 R	4
II N I, 4	4531,04	6 U	6
	4507,62	8 R	5
II N II, 4	4480,59	8 R	2
	4378,40	8 R	2,5
	4275,32	8 R	7
I N I, 5	4062,94	10 r	7 r (6,5 [1])
I N II, 5	4022,83	10 r	6 (5)

Die mit P bezeichneten Linien bilden Paare, die gleiche Schwingungsdifferenz haben wie die Paare der Linien.

I N I, 4; II N I, 4 usw. bedeutet erste Nebenserie, viertes Glied der ersten Linienserie; zweite Nebenserie, viertes Glied der ersten Linienserie usw.[17])

Wie aus der Tabelle hervorgehen könnte, sind die Serienlinien im allgemeinen stärker geschwächt als die Nichtserienlinien. Das Paar 5782, 5700 zeigt einen auffallenden Intensitätsunterschied, ebenso die drei Linien 5216, 5153 und 5105.

Über die Intensitätsänderungen der Linien des Kupferbogens in Sauerstoff hat King (l. c.) Untersuchungen veröffentlicht. Ich gebe davon in folgendem soviel, als es der Vergleich benötigt — die Untersuchungen Kings erstrecken sich noch ziemlich ins Ultraviolette hinein (bis ungefähr 3000), während das Spektrum meiner Prismenkombination nur bis ca. 3500 reicht. King findet, daß die Linien 4651,31; 4587,19; 4378,4 gar nicht affiziert werden durch die Sauerstoffatmosphäre, während die Linien 5218,45; 5153,33; 5105,75; 4531,04; 4480,59; 4062,94; 4056,80; 4022,83 sehr stark an Intensität einbüßen.

Ein Vergleich mit den über die Aureole erhaltenen Resultaten zeigt, daß Linie 4651,31 fast gar nicht, 4587,19 viel mehr und 4378,4 ganz bedeutend an Intensität verliert. Ferner weisen die Linien 5218,45; 5153,33; 4531,04; 4480,59; 4062,94 eine verminderte Intensität auf, einige sogar sehr auffallend, nicht aber die Linie 5105,75, welche die intensivste der sämtlichen Kupferlinien in der Aureole darstellt. Wie ich schon vorher bemerkte, erleiden die Serienlinien eine ziemliche Abschwächung durch den Sauerstoff, eine Beobachtung, auf die auch King in seiner Abhandlung aufmerksam macht.

Zusammenfassung.

Das Spektrum der Aureole besteht aus einer Anzahl nach Rot laufender Banden. Die Banden 4005 und 4279 gehören dem von Hartley so benannten Kupferbandenspektrum an. Die kurzen in meinen Aufnahmen nicht aufgelösten Banden zeigen nur im Orange eine gesetzmäßige Lagerung. Das Spektrum des Bogens erstreckt sich augenscheinlich weiter ins Gebiet der kürzeren Wellenlängen als das der Bogenflamme, hingegen weniger weit ins Rote. Daraus schließe ich, daß die Temperatur des Bogens höher sein muß als

die der Aureole. Die in der Aureole auftretenden Kupferlinien sind zugleich die intensivsten Bogenlinien. Der Sauerstoff scheint eine gewisse Änderung der Intensitätsverhältnisse dieser Linien zu bewirken, die zum Teil darin besteht, daß die von Kayser und Runge als Linien der I. und II. Nebenserie bezeichneten stärker als andere an Intensität einbüßen.

(Fortsetzung folgt in Heft 4.)

Die Expositionsdifferenz bei physikalischer und chemischer Entwicklung.

Von

A. P. H. Trivelli.

Auf Seite 570 (1911) der „Photographische Korrespondenz" lenkt Lüppo-Cramer in einem Artikel „Zum Verhalten des latenten Bildes gegen Thiosulfat" anläßlich der A. und L. Lumièreschen und A. Seyewetz schen Untersuchung über „Verbesserung in den Methoden der Entwicklung der photographischen Bilder nach dem Fixieren" noch einmal die Aufmerksamkeit auf die Tatsache, daß die Expositionsdifferenz bei *c*-Entwicklung[1]) und primär fixierten *p*-entwickelten[1]) Bromsilbergelatineplatten „in hohem Grade von dem Reifungszustand der Emulsion" abhängt. „Ungereifte Chlor-, Chlorbrom- und Bromsilberemulsionen brauchen für die Entwicklung nach dem Fixieren keine längere Belichtungszeit als für die normale Entwicklung. Platten mittleren Reifungsgrades, wie Diapositivplatten oder Bromsilberkollodum-Emulsion,[2]) eine etwa vier- bis achtfache, hochempfindliche Platte dagegen eine 15 fache und darüber."[3])

Weiter weist Lüppo-Cramer auf die Abschwächung des latenten Bildes bei der primären Fixierung mit Thiosulfat hin, welche, wenn dem Thiosulfat Sulfit zugefügt wird, geringer ist, was von ihm einer Verhinderung der Oxydation des Silbers (das durch die Einwirkung des Thiosulfats auf die latente Bildsubstanz frei wird) durch das Sulfit zugeschrieben wird.

Trotz dieser verminderten Abschwächung bleibt die Expositionsdifferenz bei *p*- und *c*-Entwicklung noch stets in hohem Grade von dem „Reifungszustande" des Bromsilbers abhängig. Man kann sogar

diese latente Bildabschwächung durch primäre *p*-Entwicklung, wie A. und L. Lumière und A. Seyewitz[4]) und Lüppo-Cramer[5]) beschrieben, ganz aufheben und dann bleibt die genannte Expositionsdifferenz noch bestehen.

Über dieses Phänomen sind einige Hypothesen aufgestellt worden, welche von Lüppo-Cramer herstammen. Schon früher schrieb er:[6]) „Ich hatte aus diesen Befunden ursprünglich geschlossen, daß bei gereiftem Bromsilber der Eintritt der chemischen Entwicklungsfähigkeit eher erfolge, als eine Reduktion des Bromsilbers, mit anderen Worten, daß das latente Lichtbild in seinem ersten Stadium in einer rein physikalischen Veränderung des Bromsilbers bestehe. Allein spätere Versuchsreihen zeigten, daß zwar, wenn physikalische Entwicklung möglich ist, auch stets ein Reduktionskeim vorhanden ist, daß man aber nicht umgekehrt aus dem Ausbleiben physikalischer Entwicklung auf Mangel an Reduktionsspuren schließen darf. Vielmehr spielt die Art der Verteilung der geringen Menge von reduziertem Bromsilber in dem ursprünglichen Korn, einerseits in dem ungereiften feinkörnigen, andererseits in dem gereiften grobkörnigen Halogenid, offenbar eine ausschlaggebende Rolle bei der physikalischen Entwicklung." Die nun von ihm vermutete Ursache, daß das latente Bild von hochgereiften Bromsilbergelatine-Suspensionen[7]) sich anders verhält, als das von ungereiften Bromsilbergelatine-Suspensionen, konnte Lüppo-Cramer[8]) experimentell nicht konstatieren.

Man kann dieses Phänomen jedoch ohne von irgendeiner Hypothese Gebrauch zu machen, erklären, wenn man nicht so sehr den Reifungszustand, sondern die Korngröße des Bromsilbers in den Vordergrund stellt. Obwohl bekanntlich bei Erhöhung des Reifungsgrades des Bromsilbers im allgemeinen dabei eine Kornvergrößerung auftritt, wird der Reifungszustand jedoch nicht durch die Korngröße bestimmt. Wohl aber sind die unreifen Bromsilbergelatine-Suspensionen am feinkörnigsten und die hochempfindlichen Bromsilbergelatine-Suspensionen am grobkörnigsten, und dieses mag wohl die Ursache sein, daß man geneigt ist, die Expositionsdifferenz bei *p*- und *c*-Entwicklung von dem Reifungszustand, anstatt von der Korngröße des Bromsilbers abhängig anzusehen.

Nun besteht zweifelsohne ein Zusammenhang zwischen der Korngröße des ursprünglichen Bromsilbers und der des Entwicklungskornes. Mikrometrische Untersuchungen des Entwicklungskornes der verschiedenen Bromsilbergelatine-Suspensionen sind von W. Abney,[9])

R. Abegg,[10] C. Kaiserling,[11] R. Neuhauss[12] und besonders von K. Schaum und V. Bellach[13] und S. E. Sheppard und C. E. K. Mees[14] angestellt worden. Nach diesen Messungen sollte die Korngröße zunehmen:

	AgBr-Korn	*c*-Entw.-Korn	*p*-Entw.-Korn	
ungereifte AgBr-Susp.	0,1—0,9 μ	0,5—1,5 μ	0,5—1,5 μ	Durchm.
hochgereifte „ „	5—9 μ^2	2,1—7 μ^2	0,9—2,1 μ^2	Fläche

Bezüglich der Messung von *c*- und *p*-Entwicklungskörnern ungereifter Bromsilbergelatine-Suspensionen sind keine Unterschiede gemacht worden; die Größen wurden als gleich angenommen, weil die Zahlen Grenzwerte angeben und in den durchschnittlichen Größen mikroskopisch bis jetzt wenig Unterschied konstatiert worden ist. Dadurch konnte man lange Zeit den ammoniakalischen Pyrogallol-Entwickler für ungereifte Bromsilbergelatineplatten für einen *c*-Entwickler halten, bis Lüppo-Cramer[15] bewies, daß es sich hier um einen *p*-Entwickler handelte.

Aus obenstehender Tabelle geht hervor, daß das Entwicklungskorn um so größer wird, je größer das ursprüngliche Bromsilberkorn ist. Aber die Größe des *c*-Entwicklungskornes nimmt stärker zu als die des *p*-Entwicklungskornes, mit anderen Worten mit einer Zunahme der Korngröße des ursprünglichen Bromsilbers ist eine Zunahme des Unterschiedes in der Größe zwischen dem *c*- und dem *p*-Entwicklungskorne verbunden.

Man denke sich nun eine willkürlich gereifte Bromsilbergelatineplatte, welche über die ganze Oberfläche dieselbe Exposition bekam, in zwei Hälften geschnitten, und dann die eine Hälfte *p*- und die andere Hälfte *c*-entwickelt. (Die Konzentration der latenten Bildsubstanz war also auf den beiden Hälften der Platte überall gleich.) Man darf hierbei voraussetzen, daß weder der *c*- noch der *p*-Entwickler irgendwelchen Einfluß auf die Konzentration der photochemisch gebildeten latenten Bildsubstanz ausübt.

Wenn man den Durchmesser eines kugelförmig gedachten *p*-Entwicklungskornes r nennt und den eines ebenso gedachten *c*-Entwicklungskornes $n\,r$, so werden die Projektionsflächen pro Einheit von Plattenoberfläche sich verhalten wie:

$$r^2 : n^2 r^2,$$

und die Lichtintensitäten I_p und I_c des durchfallenden Lichtes bei der *p*- und *c*-entwickelten Platte, wie:

$$I_p : I_c = e^{-r^2} : e^{-n^2 r^2},$$

woraus hervorgeht:

$$I_p = e^{r^2(n^2-1)} I_c .$$

Die entsprechenden Schwärzungen S_p und S_c verhalten sich dann wie:

$$S_p : S_c = \log \frac{I_0}{I_p} : \log \frac{I_0}{I_c} = \log \frac{I_0}{e^{r^2(n^2-1)} I_c} : \log \frac{I_0}{I_c},$$

worin I_0 die Lichtintensität des auffallenden Lichtes ist.

Weil $n > 1$, ist:

$$\log \frac{I_0}{I_p} < \log \frac{I_0}{I_c}$$

oder

$$S_p < S_c$$

mit anderen Worten, die Schwärzung wird bei der p-entwickelten Platte geringer sein als bei der c-entwickelten Platte, wenn das Bromsilberkorn größer ist als das der unreifen Bromsilbergelatine-Suspensionen.

Wenn die Schwärzung bei der p-entwickelten Platte a-mal geringer ist als die bei der c-entwickelten Platte, so ist:

$$a = \frac{\log \frac{I_0}{e^{r^2(n^2-1)} I_c}}{\log \frac{I_0}{I_c}} .$$

Für $n = 1$ ist auch $a = 1$. Mit anderen Worten: Bei den unreifen Bromsilbergelatineplatten wird auf gleich exponierten Teilen, sowohl bei p- als bei c-Entwicklung, dieselbe Schwärzung auftreten oder besser gesagt: Zum Erhalten von gleichen Schwärzungen bei p- und c-Entwicklung unreifer Bromsilbergelatineplatten ist der Expositionsunterschied gleich Null.

Bei gröberen, d. h. im allgemeinen bei mehr gereiften Bromsilberkörnern wird n und also auch a größer.

Will man nun bei diesen Platten gleiche Schwärzungen und gleiche Schwärzungsunterschiede (= Gradation des entwickelten Bildes) sowohl bei p- als bei c-Entwicklung erreichen, so wird man die Konzentration der latenten Bildsubstanz für die p-Entwicklung erhöhen, d. h. durch die Vergrößerung der Exposition. Der Zusammenhang zwischen der Exposition und der Konzentration C der latenten Bildsubstanz ist angegeben durch die Formel von K. Schaum:[16])

$$C = a k_1 k_2 \left(\frac{e^{-k_1 E}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} - \frac{e^{-k_2 E}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} + \frac{e^{-k_3 E}}{(k_3 - k_2)(k_3 - k_1)} \right).$$

Nur zeigen sich hierbei große praktische Sachwierigkeiten für die Bestimmung der Reaktionskonstanten k_1, k_2 und k_3, welche von Plattensorte zu Plattensorte variieren.

Aus obenstehendem geht ebenfalls hervor, daß es zwecklos ist nach einem *p*-Entwickler zu suchen, welcher die Belichtungszeit bei der grobkörnigen Platte zurückführt auf die Zeit, welche für die *c*-Entwicklung nötig ist, wenn der *p*-Entwickler dabei nicht bedeutend größere *p*-Entwicklungskörner bilden kann, als man bis jetzt erhalten hat. Aber dann verliert der *p*-Entwickler auch einen seiner besonderen Vorteile gegenüber dem *c*-Entwickler.

Anmerkungen.

1) *p*-Entwicklung = physikalische Entwicklung.
c-Entwicklung = chemische Entwicklung.

2) Ob das Bromsilber der Kollodiumplatten sich wirklich in einem durchschnittlichen Reifungsgrade befindet, ist noch sehr fraglich.

3) Siehe auch Phot. Korresp. 29. 1903 und Phot. Probleme 107. 1907.

4) Bull. de la Soc. franç. de Phot. 422. 1904.

5) Phot. Korresp. 512. 1904.

6) Phot. Probleme 107. 1907.

7) Der Name Bromsilbergelatine-Emulsion mag der allgemein gebräuchliche sein, er ist aber unrichtig. Die Bromsilbergelatine ist keine Emulsion, wie die Quinckesche Theorie von „ölartigem Bromsilberleim" (Ann. d. Phys. (4) **2.** 1000. 1904) noch annahm, sondern eine Suspension. (Siehe Extrait des Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles. Série II Tome XIV. 339. 1909; Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 17. 1909; Eders Jahrb. 18. 1910.)

8) Phot. Korresp. 574. 1911.

9) Phot. Journal 1898.

10) Arch. wiss. Phot. **1.** 109. 1899.

11) Eders Jahrb. 509. 1899.

12) Eders Jahrb. 186. 1895.

13) Phys. Zeitschr. 1901; Eders Jahrb. 193. 1903 und besonders V. Bellach „Die Struktur der phot. Negative". Dissertation, Marburg 1903.

14) Proc. Roy. Soc. **76.** 217—234. 1905; Zeitschr. f. wiss. Phot. **3.** 354. 1905.

15) Phot. Probleme 168. 1907.

16) Zeitschr. f. Elektrochem. **14.** 486. 1908.

Scheveningen, November 1911.

(Eingegangen 25. November 1911.)



Über direkte und indirekte Lichtreaktionen.

Von

Chr. Winther.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kopenhagen.)

Das altbewährte Gesetz von Grotthus, das von jeher mit Recht als notwendige Grundlage für eine jede Theorie der photochemischen Erscheinungen angesehen wird, hat bei allen seinen Vorzügen zwei unangenehme Eigenschaften. Erstens läßt es sich nach der gewöhnlichen Anschauung nicht umkehren. Es läßt sich jedoch wahrscheinlich machen,[1]) daß diese Umkehrung wenigstens für eine sehr große Gruppe von photochemischen Reaktionen, die Oxydations-Reduktionsprozesse, möglich ist. Und die Tatsache, daß fast jeder in dieser Richtung untersuchte, absorbierende, feste Stoff lichtelektrisch empfindlich ist, scheint die Möglichkeit einer allgemeinen Umkehrung des Grotthusschen Gesetzes in Aussicht zu stellen, wobei man natürlich in vielen Fällen auf den chemischen Nachweis der eingetretenen Wirkung verzichten muß.

Zweitens sagt das Gesetz über den Zusammenhang zwischen der Größe der Absorption und der Reaktionsgeschwindigkeit nichts aus. Als Beispiele, welche wahrscheinlich in jeder photochemischen Vorlesung genannt werden, nenne ich einerseits den stark lichtempfindlichen Jodwasserstoff, dessen Absorption im Empfindlichkeitsmaximum nach Plotnikow[2]) unmeßbar klein ist, andererseits irgendeinen „lichtechten“ Farbstoff. Dieser Mangel des Gesetzes, der ihm den Charakter einer qualitativen Regel aufdrückt, wird vielleicht nicht überall recht gewürdigt, weil man von der „Dunkelkinetik“ aus abgewöhnt ist, einfache Relationen zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten und den dabei mitwirkenden Energiemengen vorauszusetzen.

Nun sind aber in den letzten Jahren von physikalischer Seite ganz neue Gesichtspunkte geschaffen worden, welche für Wechselwirkungen zwischen Licht und Stoff die Aufstellung quantitativer Beziehungen gestatten, und ich möchte an einigen Beispielen zeigen, wie man durch Verknüpfung dieser physikalischen Theorien mit altbekannten photochemischen Vorgängen zu einer bisher nicht vorhandenen Einsicht in dem Verlauf photochemischer Reaktionen gelangen kann.

Der Gedankengang ist dabei folgender. Es werden nur diejenigen photochemischen Prozesse in Betracht gezogen, bei welchen die primäre photochemische Reaktion als eine Loslösung von Elektronen aufgefaßt werden kann,[1]) also die Oxydations-Reduktionsprozesse im weitesten Sinne. Es soll dabei außer Betracht bleiben, ob diese Definition vielleicht sämtliche photochemische Prozesse umfaßt, oder ob noch andere Möglichkeiten vorliegen, wie z. B. die indirekten photochemischen Reaktionen nach J. Stark.[3]) Es wird weiter vorausgesetzt, daß jedes lichtempfindliche Atom oder Molekül primär nur ein Elektron verliert.

Nach dem Quantengesetz läßt sich nun nach Planck diejenige Energiemenge berechnen, welche für die Abtrennung eines Elektrons von gegebener Schwingungszahl notwendig ist. Diese Energiemenge ist nach der älteren Theorie von Planck[4]) gleich:

$$e = 6{,}55 \cdot 10^{-27}\,\nu,$$

wo ν die Schwingungszahl darstellt. Nach der neueren Theorie von Planck[5]) ist jedoch diese Größe nur halb so groß. Die neue Theorie setzt nämlich für das schwingende Elektron die mittlere Energie:

$$U = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{h\nu}{2},$$

wo der erste Ausdruck für sichtbares und ultraviolettes Licht so klein ist, daß er vernachlässigt werden darf. Der zweite Ausdruck $h\nu : 2$, wo $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ ist, stellt eben die Hälfte der obigen Energiemenge dar, und da die Energie des abgetrennten Elektrons nach wie vor gleich e sein soll, wird die für die Abtrennung notwendige Energiemenge nur halb so groß wie nach der älteren Theorie. Bei den folgenden Berechnungen habe ich den neuen Wert benutzt, also $e = 3{,}27 \cdot 10^{-27}\,\nu$.

Indem nun die Zahl der Molekeln in einem Grammolekel als bekannt vorausgesetzt wird ($= 7 \cdot 10^{23}$), läßt sich in dieser Weise die für eine gegebene photochemische Umsetzung notwendige Energiemenge berechnen und mit der während der Umsetzung tatsächlich absorbierte Lichtmenge vergleichen.

Wenn man nun versucht, dieses Programm auszuführen, so stößt man sogleich auf die Schwierigkeit, daß die für die Berechnung notwendigen absoluten Energiemessungen der absorbierten Lichtmengen so gut wie gar nicht vorhanden sind, ein Mangel, der

bei dem bisher fehlenden Glauben an einfache Relationen zwischen Absorption und Lichtempfindlichkeit recht verständlich erscheint. Es ist mir deshalb nur gelungen, alles in allem 8 Beispiele ausfindig zu machen. In denjenigen Fällen, wo die Sonne als Lichtquelle gedient hat, habe ich überall die möglichst günstigen Belichtungsverhältnisse vorausgesetzt, eine Voraussetzung, die sicher nicht in allen Fällen erfüllt war, so daß die berechneten Energiemengen wahrscheinlich allzugroß sind.

Für die Sonnenkonstante habe ich den neuen Wert von C. G. Abbot[6]) 1,922 g cal. pro qcm bei 15° benutzt. Die Energiewerte dieses Forschers wurden sowohl für die exterrestrische als für die terrestrische Sonnenstrahlung auf Millimeterpapier aufgezeichnet, und durch Wägung der ausgeschnittenen Flächen ergab sich für die terrestrische Sonnenkonstante der Wert 1,456 g cal. Darauf wurde die „terrestrische" Fläche in Stücke geschnitten, welche einzeln gewogen wurden, wodurch die folgende Energietabelle entstand, die vielleicht auch für andere von Nutzen sein kann. Die erste Reihe enthält die Spektralausschnitte, welche gewogen wurden. Die zweite Reihe enthält die diesen Ausschnitten entsprechenden Energiemengen in Prozenten der gesamten terrestrischen Strahlung, die dritte Reihe dieselben Energiemengen in absolutem Maße (Erg pro Quadratzentimeter und Minute) und die vierte Reihe deren Logarithmen.

	Prozent	$\frac{\text{Erg}}{\text{cm}^2}$ Min.	Log Erg
300—350	0,81	$0{,}49 \cdot 10^6$	5,6932
350—400	2,76	1,69 „	6,2282
400—450	6,16	3,77 „	6,5760
450—500	8,20	5,02 „	6,7003
500—550	8,10	4,95 „	6,6950
550—600	7,79	4,76 „	6,6780
600—650	7,14	4,37 „	6,6404
650—700	6,38	3,90 „	6,5910
700—750	5,44	3,32 „	6,5217
750—800	4,81	2,94 „	6,4683
800—900	8,04	4,92 „	6,6920
900—1000	6,45	3,95 „	6,5963
1000—1300	12,88	7,88 „	6,8964
1300—1600	7,36	4,50 „	6,6534
1600—2000	5,22	3,19 „	6,5040
2000—2500	2,24	1,37 „	6,1361
2500—3000	0,24	0,15 „	5,1653

Es folgen nun die 8 Beispiele.

I. Die Bromsilbergelatineplatte. Man denke sich eine

Schleußnerplatte mit Ferrooxalat-Entwickler benetzt und mit blauem Licht von der Wellenlänge 443 $\mu\mu$ so lange belichtet, daß dabei (wenn die Nachwirkung im Dunkeln, die Entwicklung, zu Ende gelaufen ist) eine Schwärzung gleich 1 herauskommt. Nach Leimbach[7]) genügt dafür eine Belichtung von $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ g cal. pro Sek. und cm^2, gleich **0,63** Erg.

Andererseits entspricht nach Sheppard und Mees[8]) die Schwärzung 1 einer Silbermenge von 0,01031 g pro 100 cm^2. Bei dem Atomgewicht für Silber 107,9, bei einer Anzahl von Molekeln pro Grammolekel gleich $7 \cdot 10^{23}$ und bei der Schwingungszahl des benutzten Lichtes gleich $7{,}2 \cdot 10^{14}$ wird die für die direkte Erzeugung der Schwärzung 1 notwendige Lichtmenge gleich:

$$\frac{0{,}01031 \cdot 7 \cdot 10^{23} \cdot 7{,}2 \cdot 10^{14} \cdot 3{,}27 \cdot 10^{-27}}{107{,}9 \cdot 100} = \mathbf{1{,}57 \cdot 10^6}\ \text{Erg},$$

also $2{,}5 \cdot 10^6$ mal soviel als tatsächlich zugeführt wird.

II. Die Edersche Flüssigkeit. In den Jahren 1898—99 und 1903—04 hat J. Sebelien eine längere Reihe von Messungen des ultravioletten Teils des Sonnenlichtes mit Hilfe der Ederschen Flüssigkeit angestellt.[9]) Ich wähle davon die Versuchsreihe, die den größten Umsatz ergab. Pro 9 cm Öffnung (die Belichtung geschah in offenen Schalen) schied sich am 13. September 1898 (l. c. S. 16) von 12 bis 2 bei vollem Sonnenschein 0,1592 g Kalomel aus. Bei dem Molekulargewicht 235,5 und der höchsten Grenze der Empfindlichkeit bei $\lambda = 350\,\mu\mu$ ($\nu = 8{,}6 \cdot 10^{14}$) wird die für diesen Effekt notwendige Energiemenge gleich:

$$\frac{0{,}1592 \cdot 7 \cdot 10^{23} \cdot 8{,}6 \cdot 10^{14} \cdot 3{,}27 \cdot 10^{-27}}{235{,}5} = \mathbf{14 \cdot 10^8}\ \text{Erg}.$$

Nimmt man an, daß der ganze Teil des Spektrums zwischen 350 und 300 $\mu\mu$ maximal wirksam ist, so ergibt sich mit Hilfe der Energietabelle die in den 120 Minuten zugeführte Lichtmenge gleich:

$$0{,}49 \cdot 10^6 \cdot 9 \cdot 120 = \mathbf{5{,}3 \cdot 10^8}\ \text{Erg},$$

also nur wenig über ein Drittel der bei voller Ausnutzung notwendige Energiemenge.

III. Die Oxydation des Jodwasserstoffs. Unter den vielen Versuchen von Plotnikow über den Verlauf dieser Oxydation finden sich zwei Reihen, bei welchen die Sonne als Lichtquelle gedient hat.[10]) Ich nehme diejenige, die den größten Umsatz aufweist, die am 18. Juli 3 Uhr nachmittags angestellt wurde. Der Umsatz war

dabei in zwei Minuten gleich 0,325 Millimol Jodionen pro Liter. Unter den gewöhnlichen Voraussetzungen benötigt dies eine Energiemenge von:

$$0{,}325 \cdot 10^{-3} \cdot 7 \cdot 10^{23} \cdot 3{,}27 \cdot 10^{-27} \cdot 7{,}34 \cdot 10^{14} = \mathbf{5{,}5 \cdot 10^{8}}\ \text{Erg},$$

indem das Empfindlichkeitsmaximum nach Platnikow im blauen Teil des Spektrums ($\nu = 7{,}34 \cdot 10^{14}$) liegt.

Andererseits läßt sich die im günstigsten Falle zugeführte Lichtmenge folgenderweise berechnen. Das benutzte Rohr hatte einen Durchmesser von 3 cm. Pro Liter hat das Rohr dann die Länge 142 cm. Die denkbar größte Bestrahlungsfläche wird dann $3 \cdot 142 = 426\ \text{cm}^2$. Nimmt man an, daß das ganze blaue und violette Licht zwischen 450 und 400 $\mu\mu$ maximal wirksam ist, so ergibt sich bei senkrechter Sonnenstrahlung, mit Hilfe der Energietabelle, der folgende Energiewert:

$$426 \cdot 2 \cdot 3{,}77 \cdot 10^{6} = \mathbf{32 \cdot 10^{8}}\ \text{Erg}.$$

Selbst unter diesen Umständen, welche sicher weit günstiger als den tatsächlich vorhandenen gewesen sind, sollten also 17 % des eingestrahlten blauen Lichtes absorbiert werden, um bei voller Ausnutzung den beobachteten Effekt hervorzubringen, was natürlich bei einer wasserhellen Flüssigkeit ganz ausgeschlossen ist.

IV. Die Oxydation der Oxalsäure. Gleichzeitig mit seinen oben besprochenen Messungen mit der Ederschen Flüssigkeit nahm J. Sebelien auch einige Versuche mit Oxalsäurelösungen vor. 10 ccm 0,05-normale Oxalsäurelösung wurde in einer flachen Schale mit der Öffnung 34 mm während 16 Stunden 5 Minuten in vollem Sonnenschein belichtet, wobei 66,7 % der Oxalsäure oxydiert wurden. Bei dem gleichen Empfindlichkeitsbereich, wie es oben für die Edersche Flüssigkeit angenommen wurde, ergibt sich die für diese Oxydation notwendige Energiemenge gleich:

$$\frac{0{,}05 \cdot 66{,}7 \cdot 7 \cdot 10^{23} \cdot 8{,}6 \cdot 10^{14} \cdot 3{,}27 \cdot 10^{-27}}{100 \cdot 100} = \mathbf{6{,}6 \cdot 10^{8}}\ \text{Erg}.$$

Die während der 965 Minuten zugeführte Lichtmenge würde bei senkrechter Sonnenstrahlung den folgenden Wert haben:

$$0{,}49 \cdot 10^{6} \cdot \frac{3{,}4^2}{4} \cdot \pi \cdot 965 = \mathbf{48 \cdot 10^{8}}\ \text{Erg}.$$

Die tatsächlich zugeführte Lichtmenge ist natürlich weit kleiner, aber selbst nach obiger Berechnung müßten 15 % der Strahlung

zwischen 350 und 300 $\mu\mu$ absorbiert werden, um bei voller Ausnutzung den beobachteten Wert zu geben, während die Absorption der Oxalsäure in 0,05-normaler Lösung nach Magini[11]) erst bei 260 $\mu\mu$ beginnt merkbar zu werden.

V. Die Zersetzung des Ferrioxalates. Nach Lemoine[12]) verbraucht 10 ccm einer molaren Mischung von Ferrichlorid und Oxalsäure nach 25 Minuten senkrechter Sonnenstrahlung 10,8 ccm einer Kaliumpermanganatlösung, von welcher 19 ccm = 0,1 g Fe = $^1/_{560}$ Aequivalent Oxalsäure sind. Nimmt man an, daß die maximale Empfindlichkeit im Blauviolett bei 430 $\mu\mu$ liegt ($\nu = 7 \cdot 10^{14}$), so wird die dafür notwendige Energiemenge gleich:

$$\frac{10{,}8 \cdot 7 \cdot 10^{23} \cdot 3{,}27 \cdot 10^{-27} \cdot 7 \cdot 10^{14}}{19 \cdot 500} = \mathbf{0{,}16 \cdot 10^{10}}\ \text{Erg.}$$

Die Belichtung geschah in einer planparallelen Kuvette von 4 mm Dicke, also bei einer wirksamen Oberfläche von 25 cm². Nimmt man an, daß sowohl das ultraviolette als auch das violette, blaue und grüne Licht maximal wirksam ist, was sicher etwas zu hoch angeschlagen ist, so berechnet sich mit Hilfe der Energietabelle die in den 25 Minuten zugeführte Lichtmenge zu:

$$(0{,}49 + 1{,}69 + 3{,}77 + 5{,}02 + 4{,}95) \cdot 10^6 \cdot 25 \cdot 25 = \mathbf{1{,}0 \cdot 10^{10}}\ \text{Erg.}$$

Die Absorption einer halbmolaren Mischung für die wirksamen Strahlen wurde von Lemoine zu 0,872 gefunden. Die Absorption der betrachteten molaren Lösung ist deshalb wenigstens gleich 0,9, und es ergibt sich somit, daß in diesem Falle die zugeführte Energiemenge jedenfalls für die beobachtete Wirkung ausreicht.

VI. Anthrazen-Dianthrazen. Aus den Versuchen von F. Weigert[13]) läßt sich ein angenäherter Wert berechnen. Unter gewissen Umständen wurde bei der Bestrahlung in einer Minute so viel Dianthrazen gebildet, daß bei seiner Umwandlung in Anthrazen 0,0042 cal. entwickelt werden konnte. Da nun die Bildungswärme des Dianthrazens aus zwei Molen Anthrazen zu ca. — 20000 cal. angenommen wird (l. c. S. 853), so läßt sich, unter der Annahme, daß das wirksame Licht von der Wellenlänge 375 $\mu\mu$ ($\nu = 8 \cdot 10^{14}$) ist, die für diese Umwandlung notwendige Energiemenge berechnen. Sie wird gleich:

$$\frac{0{,}0042 \cdot 2 \cdot 8 \cdot 10^{14} \cdot 3{,}27 \cdot 10^{-27} \cdot 7 \cdot 10^{23}}{20000} = \mathbf{7{,}6 \cdot 10^5}\ \text{Erg.}$$

Da nun die Anthrazenlösung unter denselben Umständen 0,09 cal. = $\mathbf{37{,}8 \cdot 10^5}$ Erg. pro Minute absorbiert, so wird die photochemische Ausbeute 20 %, während die direkte Berechnung aus der Bildungswärme nur 4,7 % ergibt.

VII. Die Ammoniakzersetzung. Nach Warburg[14]) wird in 10 Minuten 2,5 cmm Ammoniak vom Drucke 88 cm Hg durch ultraviolettes Licht von der mittleren Wellenlänge 206 $\mu\mu$ ($\nu = 14{,}6 \cdot 10^{10}$) zersetzt. Die in eine Sekunde zersetzte Menge verlangt also die folgende Energiemenge:

$$\frac{2{,}5 \cdot 88 \cdot 14{,}6 \cdot 10^{14} \cdot 3{,}27 \cdot 10^{-27} \cdot 7 \cdot 10^{23}}{76 \cdot 1000 \cdot 22400 \cdot 10 \cdot 60} = \mathbf{7{,}2 \cdot 10^2} \text{ Erg}.$$

Die in einer Sekunde absorbierte Energiemenge ist nach Warburg $110 \cdot 10^{-6}$ cal. = $\mathbf{46{,}2 \cdot 10^2}$ Erg. Die „photochemische Ausbeute" (Warburg) ist somit 15,6 %, während Warburg aus der Bildungswärme des Ammoniaks 1,90 % berechnet. Jedoch sagt Warburg am Schlusse seiner Abhandlung (l. c. S. 753): „Danach wäre die von der Strahlung primär geleistete chemische Trennungsarbeit viel größer als 2 % der absorbierten Strahlungsenergie, und ein bedeutender Teil der ‚thermischen Absorption' rührte von der unabhängig vom eigentlichen photochemischen Prozesse erfolgenden Vereinigung der Stickstoff- und Wasserstoffatome zu Stickstoff- und Wasserstoffmolekülen her."

VIII. Die Ausbleichung der Farbstoffe. Lazareff[15]) hat für eine Anzahl von Farbstoffen die Energiemenge gemessen, welche für die Ausbleichung von 1 g Farbstoff im Absorptionsmaximum notwendig ist. Für Cyanin liegt das Absorptionsmaximum bei 593 $\mu\mu$ ($\nu = 5{,}06 \cdot 10^{14}$), und mit dem Molekulargewicht 554 ergibt sich die notwendige Energiemenge zu:

$$\frac{7 \cdot 10^{23} \cdot 5{,}06 \cdot 10^{14} \cdot 3{,}27 \cdot 10^{-27}}{554} = \mathbf{0{,}21 \cdot 10^{10}} \text{ Erg}.$$

Die von Lazareff gemessene Energiemenge ist andererseits gleich 48000 g cal. = $\mathbf{200 \cdot 10^{10}}$ Erg, also ca. 950 mal so groß.

Was nun das erste Beispiel betrifft, so weiß jedermann, daß die Schwärzung einer mit Entwickler befeuchteten und kurz belichteten Bromsilbergelatineplatte eine kombinierte Licht- und katalytische Reaktion ist, indem das Licht einen Katalysator (das latente Bild) erzeugt, der nachher die Reduktion des Bromsilbers durch den Entwickler beschleunigt. Die zur Erzeugung des Katalysators notwendige Energiemenge ist deshalb auch weit kleiner als diejenige

Energiemenge, welche für den gesamten chemischen Effekt notwendig sein würde.

Auch für die Edersche Flüssigkeit ist in neuerer Zeit[16]) gezeigt worden, daß ihre Lichtempfindlichkeit auf der photochemischen Bildung eines Katalysators (des Ferrooxalates) beruht, und es stimmt damit vorzüglich überein, daß auch in diesem Falle die vorhandene Energiemenge für die tatsächlich beobachtete Wirkung gar nicht ausreicht.

Dasselbe gilt, obwohl in weniger ausgeprägtem Grade, für die Oxydationen des Jodwasserstoffs und der Oxalsäure, und es liegt deshalb der Schluß nahe, daß auch diese beiden Lichtreaktionen durch die photochemische Bildung von Katalysatoren zustande kommen, welche dann nachher die an sich freiwilligen Dunkelreaktionen beschleunigen. Die Berechtigung dieser Schlußweise wird auch durch andere Verhältnisse gestützt. Wie bei der Ederschen Flüssigkeit, so ist auch die Lichtempfindlichkeit des Jodwasserstoffs (nach Plotnikow), und der Oxalsäure (nach Duclaux und Sebelien) in hohem Maße von Zufälligkeiten und Verunreigungen abhängig. Was die Oxalsäure betrifft, möchte ich die Vermutung aussprechen, daß die wirksame Verunreinigung hier wie bei der Ederschen Flüssigkeit ein Eisensalz ist, und daß die wirklich reine Oxalsäure ebenso wie die reine Edersche Flüssigkeit an sich (praktisch) unempfindlich ist.

Reaktionen wie die hier besprochenen, bei welchen die absorbierten Lichtmengen kleiner als die für die beobachteten chemischen Wirkungen notwendigen Energiemengen sind, und welche deshalb nur durch die photochemische Bildung von Katalysatoren erklärt werden können, nenne ich „indirekte Lichtreaktionen". Sie sind natürlich immer mit einem Abfall der freien Energie verknüpft, also freiwillig verlaufend.

Die letzten vier Beispiele stellen Reaktionen dar, bei welchen mehr Lichtenergie zur Verfügung steht, als für die beobachteten chemischen Änderungen notwendig ist. Es liegt hier somit keine Notwendigkeit vor, an die Bildung von Katalysatoren zu denken, sondern die Lichtwirkung kann eine ganz direkte sein, indem sowohl das losgelöste Elektron als auch die positiv geladene Molekel, oder ein Teil der Molekeln sich unter sich oder mit dem anderen Teil der Molekel nach stöchiometrischen Mengenverhältnissen umsetzt. Solche Prozesse nenne ich „direkte Lichtreaktionen".

Der primäre photochemische Prozeß, der hier als eine Los-



lösung eines Elektrons interpretiert wird, ist überall, wie es schon von W. Ostwald[17]) ausgesprochen worden ist, mit Aufnahme von Energie verknüpft. Nennen wir diese Energiemenge E_1, wobei die durch Umwandlung in Atom- oder Molekularbewegung (Wärme) verloren gegangene Energie nicht mitgerechnet wird, so ergibt sich für die primäre Reaktion die Gleichung:

$$A + E_1 = A_1 + \varepsilon, \tag{1}$$

wo ε ein Elektron darstellt. Wenn man nun, der Einfachheit halber, nur solche Reaktionen betrachtet, bei welchen das Lichtprodukt A_1 unverändert bleibt, während das Elektron mit irgendeinem zweiten Stoff reagiert, so ergibt sich als Folgereaktion:

$$\varepsilon + B = C + E_2, \tag{2}$$

indem E_2 die dabei freigewordene freie Energiemenge darstellt. Die Gesamtreaktion ist dann:

$$A + B = A_1 + C + E_2 - E_1. \tag{3}$$

Wie leicht ersichtlich, hängt es nur von dem gegenseitigen Verhältnis zwischen E_1 und E_2 ab, ob der gesamte Prozeß unter Aufnahme oder Abgabe von freier Energie verlaufen soll. $E_2 > E_1$ ergibt eine freiwillige, $E_2 < E_1$ eine reversible Reaktion. Ein und derselbe lichtempfindliche Stoff vermag somit sowohl eine freiwillige, als reversible photochemische Reaktion zu geben, je nach dem zweiten Stoff, mit dem er kombiniert wird. Als Beispiel nenne ich die photochemische Umwandlung des Ferroions in Ferriion.[18])

$$Fe^{\cdot\cdot} + E_1 = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \varepsilon.$$

Je nachdem der Stoff B (Gleichung 2) gleich Sauerstoff oder gleich Merkurisalz gesetzt wird, ist der Gesamtprozeß freiwillig oder reversibel. In letzterem Falle ist die (im Akkumulator) gemessene Spannung ein Maß für $E_1 - E_2$, während die vom Lichte zu überwindende Arbeit durch E_1 gegeben ist, also größer als die gemessene Spannung, was man bei der Berechnung der photochemischen Ausbeute berücksichtigen muß.

Die „photochemische Ausbeute" bedeutet nach Warburg[14]) „den Bruchteil der gesamten absorbierten Strahlung, welcher in chemische Energie verwandelt wird". Zum Unterschied davon verstehe ich unter „photochemischem Nutzeffekt" folgendes. Die freigemachten Elektronen suchen natürlich ebensowohl sich mit A_1 als mit B zu verbinden. Nur derjenige Teil der Elektronen, der sich mit B verbindet, hat für den photochemischen Prozeß eine Bedeu-





tung, und der Nutzeffekt wird deshalb durch das Verhältnis zwischen der Zahl der Elektronen, welche sich mit B verbinden, und der gesamten Zahl der freigemachten Elektronen gemessen. Es lassen sich auch unter gewissen wahrscheinlichen Annahmen sehr leicht Formeln entwickeln, welche gestatten, aus dem beobachteten Gleichgewichtszustande eines solchen Prozesses auf den Nutzeffekt zu schließen. Ich werde aber diese Entwicklungen aufschieben, bis die genauen Absorptions- und Gleichgewichtsmessungen, mit welchen ich jetzt beschäftigt bin, vorliegen. Nur möchte ich einige Worte über die Geschwindigkeiten der verschiedenen Teilreaktionen sagen. Der primäre photochemische Prozeß verläuft aller Wahrscheinlichkeit nach, da es sich um die Loslösung von Elektronen handelt, unmeßbar schnell. Die Geschwindigkeit der sekundären Reduktion hängt, für gleiche primäre Reaktion, in erster Linie von der Menge der reagierenden Stoffe ab. Es wird danach verständlich, daß die nichtfreiwillige Oxydation des Ferrosalzes durch Merkurisalz (dessen Konzentration sehr groß ist), dessen freiwilliger Oxydation durch Sauerstoff (dessen Konzentration in der Lösung sehr gering ist) vorgezogen wird, wie es beobachtet wurde.[18])

Die „indirekten“ Lichtreaktionen, bei welchen die Wirkung des Lichtes nur auf die Bildung eines Katalysators hinausläuft, lassen sich natürlich weitgehend chemisch und optisch sensibilisieren, indem der Katalysator entweder durch einen anderen ersetzt oder durch den Zusatz irgendwie wirksamer gemacht wird, was auch von der Dunkelkinetik her genügend bekannt ist. Dasselbe gilt auch (mit einer einzigen Ausnahme) für die direkten Lichtreaktionen, bei welchen eine Sensibilisierung darauf hinauskommt, den Nutzeffekt, also denjenigen Bruchteil der Elektronen, der von dem Stoff A_1 nicht verschluckt werden soll, zu vergrößern. Es läßt sich dies sowohl bei freiwilligen als bei reversiblen Reaktionen durch Koppelung mit einem lichtempfindlicheren Prozeß oder mit Hilfe eines schnelleren Oxydationsmittels als B erreichen. Jedoch kann wahrscheinlich die Sensibilisierung bei den direkten Lichtreaktionen nicht von derselben Größenordnung sein wie bei den indirekten Lichtreaktionen.

Die einzige Ausnahme von der Sensibilisierungsmöglichkeit tritt dann ein, wenn das Licht schon in dem betrachteten Prozeß quantitativ ausgenutzt wird. Ein Beispiel dieser Art liegt schon in der Kohlensäureassimilation vor.[19]) Ein zweites Beispiel scheint in der Umwandlung des Ferrioxalates vorzuliegen (siehe oben Beispiel V). Die zugeführte Lichtenergiemenge ist hier von der gleichen Größen-

ordnung, wie die beobachtete chemische Wirkung. Es folgt von selbst, daß der Nutzeffekt, und also auch die beobachtete Lichtempfindlichkeit (zum Unterschied von der „primären" Lichtempfindlichkeit, die durch den reziproken Wert der Arbeit E_1[20]) gemessen wird) in keiner Weise weiter gesteigert werden kann. Bekanntlich sind denn auch alle Versuche, das Ferrioxalat zu sensibilisieren, vergeblich gewesen. Daß eben das Ferrioxalat diese Eigenschaft besitzt, wird einigermaßen verständlich, wenn man bedenkt, daß der Stoff B, hier C_2O_4'', sehr schnell in zwei Mol Kohlendioxyd umgewandelt, also der Rückbildung in A entzogen wird. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die freigemachten Elektronen sich mit dem Stoff C (hier der eisenhaltige Teil der Molekel) vereinigen, ist hier offenbar weit größer, als bei solchen Reaktionen, wo der Stoff B unverändert bleibt.

Aus den vorhergehenden Erörterungen lassen sich einige Schlußfolgerungen ziehen über das wahrscheinliche Vorkommen von reversiblen photochemischen Prozessen. Die Bedingung für das Zustandekommen einer solchen Reaktion ist, daß die reziproke Lichtempfindlichkeit E_1 größer ist als die Energie E_2, die durch den sekundären Prozeß freigemacht wird. Je größer E_1 ist, desto größer ist auch die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der betreffende Stoff durch Kombination mit anderen Stoffen (Oxydationsmittel) eine reversible Lichtreaktion liefern kann. Da nun die Energie E_1 nach der Theorie von Planck der Schwingungszahl proportional, der Wellenlänge also umgekehrt proportional ist, so wird es verständlich, daß die reversiblen Lichtreaktionen mit abnehmender Wellenlänge häufiger werden.

Den zweiten Stoff B wird man derart wählen müssen, daß die freie Bildungsenergie von C aus B und dem Elektron möglichst klein ist, oder umgekehrt, wenn E_2 als Lichtenergie aufgefaßt wird, derart, daß die photochemische Absorption von C (wenn dieser Stoff überhaupt lichtempfindlich ist) bei möglichst großen Wellenlängen liegt. Diese letzte Bedingung wird natürlich sehr oft durch nachträgliche Umwandlungen des primär gebildeten Stoffes C illusorisch gemacht werden.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Für acht photochemische Reaktionen werden auf Grund der Planckschen Theorie der Energiequanten die für die beobachteten chemischen Wirkungen notwendigen Energiemengen berechnet und mit den absorbierten Lichtmengen verglichen.

2. Bei vier dieser Reaktionen sind die absorbierten Lichtmengen kleiner als die notwendigen Energiemengen, bei den vier anderen sind sie größer als diese.

3. Prozesse der ersten Art werden als „indirekte Lichtreaktionen" zusammengefaßt. Das Licht wirkt hier nur durch Bildung eines Katalysators. Sie sind alle freiwillig verlaufend, lassen sich stark sensibilisieren, und sind für Verunreinigungen sehr empfindlich.

4. Prozesse der zweiten Art, die „direkten Lichtreaktionen", können sowohl freiwillig als reversibel sein, je nachdem die vom Licht gelieferte Arbeit kleiner oder größer als die durch den sekundären Prozeß gewonnene Arbeit ist.

5. Es wird untersucht, in welcher Richtung neue reversible Lichtreaktionen zu suchen sind.

Literatur und Anmerkungen.

1) Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 229. 1911.
2) Zeitschr. f. phys. Chemie **58.** 226. 1907.
3) Phys. Zeitschr. **9.** 889. 1908.
4) „Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung" 1906.
5) Verh. d. deutsch. phys. Ges. **13.** 138. 1911.
6) Astrophys. Journ. **33.** 191. **34.** 197. 1911.
7) Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 199. 1909.
8) Investigations on the theory of the photographic process, S. 41. 1907.
9) Norske Vidensk. Selsk. Skrifter, Math.-Naturw. Kl. 1904.
10) Zeitschr. f. phys. Chemie **58.** 225. 1907.
11) Zitiert nach Kayser, Handb. d. Spektroskopie **3.** 543.
12) Ann. chim. phys. [7] **6.** 443. 1895.
13) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **42** 850. 1909.
14) Sitzungsber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wiss. **36.** 746. 1911.
15) Ann. d. Phys **24.** 661. 1907.
16) Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 409. 1909; **8.** 197. 1910.
17) Lehrb. d. allgem. Chemie, 2. Ausg. II. 1. 1087. 1893.
18) Zeitschr. f. wiss. Phot. **10.** 1912, Zeitschr. f. Elektrochemie **18.** 138. 1912.
19) F. Weigert, Die chemischen Wirkungen des Lichtes S. 105. 1911.

20) In meiner früheren Arbeit (Zeitschr. f. wiss. Phot. **9** 232. 1911) ist in die Definition versehentlich der reziproke Wert eingeführt worden. Eine noch bessere Definition ist die folgende: „Die primäre Lichtempfindlichkeit wird durch den reziproken Wert derjenigen totalen Absorption gemessen, die für die Abtrennung eines Elektrons eben ausreicht."

Kopenhagen, Januar 1912.

(Eingegangen 19. Januar 1912.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

Emil Baur. Themen der physikalischen Chemie. 113 Seiten mit 52 Abbild. Leipzig 1910, Akad. Verlagsgesellschaft.

Auf Veranlassung des Vereins deutscher Ingenieure hat der Verf. eine Reihe von Vorträgen an der Technischen Hochschule zu Braunschweig gehalten, die unter eingehender Beschreibung der ausgeführten Demonstrationen im vorliegenden Bändchen vereinigt sind und zahlreiche interessante Themen, z. B. Volta-Ketten, Hochofen, Katalyse, Gasexplosionen, Explosivstoffe, Kolloide u. a. in anschaulicher Weise behandeln. Unsere Leser wird besonders der Vortrag über „Metallographie" interessieren. Karl Schaum.

Th. Graham. Abhandlungen über Dialyse (Kolloide). Herausgegeben von E. Jordis. 179 S. mit 6 Abb. (Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 179.) Leipzig 1911, W. Engelmann.

Wir haben an dieser Stelle schon wiederholt auf die große Bedeutung der Lehre von den Kolloiden für die wissenschaftliche und praktische Photographie hingewiesen. Die in den Phil. Trans. bzw. in dem Journ. Chem. Soc. publizierten grundlegenden Abhandlungen Grahams sind (nebst einigen sich daran anschließenden kleinen Mitteilungen Liebigs) vom Herausgeber übersetzt und mit zahlreichen Anmerkungen versehen worden. Karl Schaum.

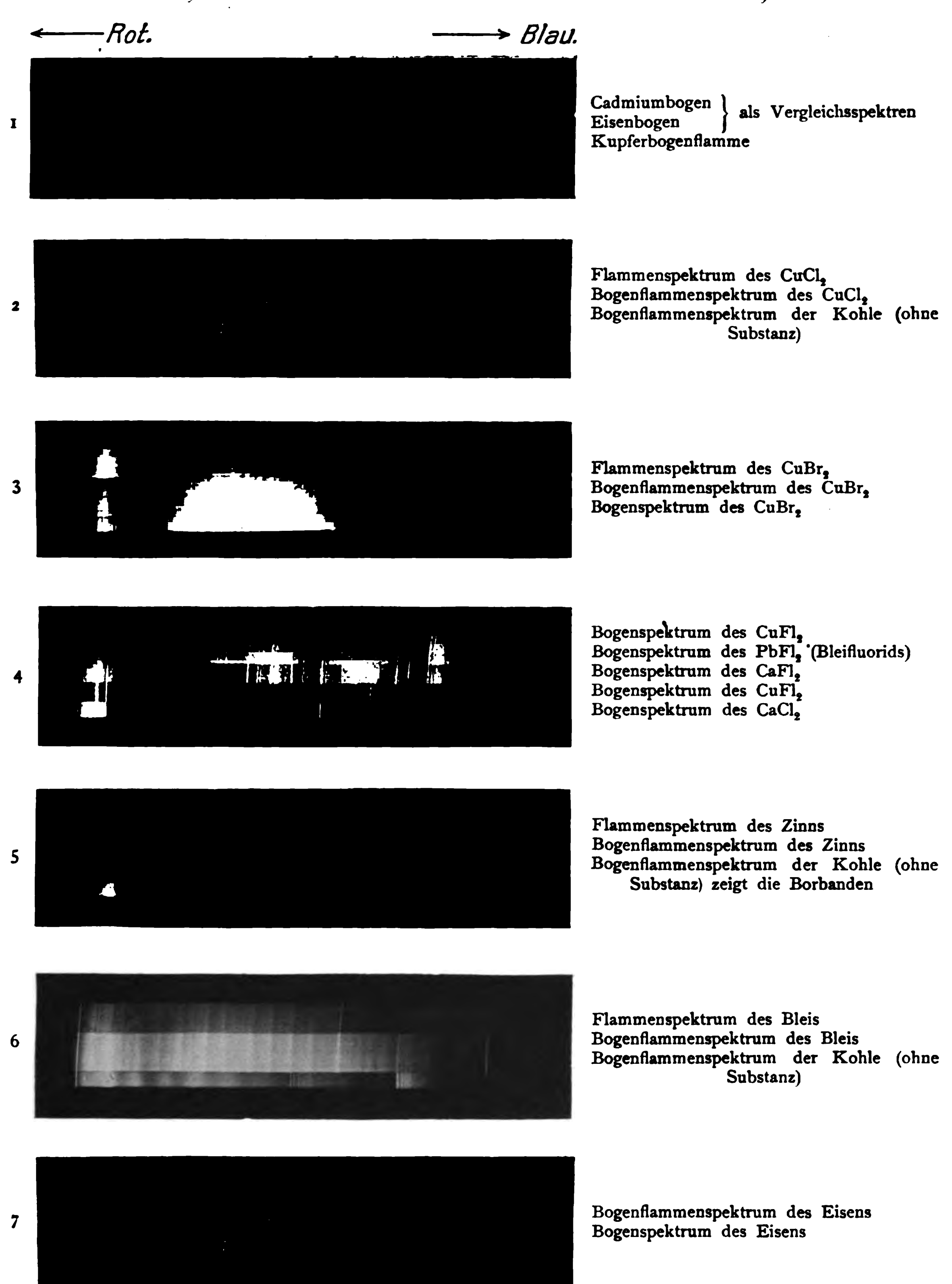
Adolf F. Weinhold. Physikalische Demonstrationen. 5. Aufl. I. Lieferung. 352 S. mit 262 Figuren im Text und auf Tafeln. Leipzig 1911, J. A. Barth.

Der vorliegende Teil der Neuauflage von Weinholds vortrefflichem Handbuch umfaßt Ausführungen über die Einrichtung der Unterrichts- und Arbeitsräume, eine allgemeine Einleitung in die Physik, sowie die Beschreibung der Demonstrationen für Gleichgewicht, Bewegung und Schwingung. Nach dem Erscheinen der übrigen Lieferungen kommen wir auf das Werk zurück. Karl Schaum.

Wilhelm Ostwald. Über Katalyse. 2. Aufl. 39 S. Leipzig 1911, Akad. Verlagsgesellschaft.

Die kleine Schrift gibt den Vortrag wieder, der von Ostwald beim Empfang des Nobelpreises 1909 gehalten wurde; in anregender Weise schildert sie die geschichtliche Entwicklung unserer Kenntnis von den katalytischen Wirkungen, an deren Aufklärung der Verf. bekanntlich so erhebliche Verdienste hat, daß ihm für die einschlägigen Untersuchungen der Nobelpreis zugesprochen wurde. Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.



Heinrich Hertenstein.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XI. Band. 1912. Heft 4.

Das Bandenspektrum des Strontiumfluorids im elektrischen Bogen.

Von

Paul Leopold.

Mit 1 Tafel.

1. Frühere Arbeiten über Strontiumfluorid.

Das Bandenspektrum des SrF_2 ist bereits mehrfach bearbeitet worden, aber entweder nur unvollständig, oder mit unzureichenden Mitteln.

Der erste, der wohl über dieses Spektrum geschrieben hat, ist C. H. Fabry in seiner Abhandlung: On the spectra of the alkaline-earth fluorides in the electric arc.[1]) Er hat neben dem CaF_2, BaF_2 auch das SrF_2-Spektrum bearbeitet mittels eines Spektroskops von großer Dispersion. Nur hat er das Spektrum nicht photographiert, sondern unter Zuhilfenahme des Fe-Spektrums als Vergleich direkt mit dem Auge gemessen. Dies ist natürlich gegenüber der Photographie ein Verfahren, welches mit verhältnismäßig großen Fehlern behaftet ist. Fabry hat dabei seine Werte, die er in Schwingungszahlen angegeben hat, auf das Vakuum reduziert. Da ich meine Werte so angegeben habe, wie ich sie unter den gewöhnlichen Verhältnissen im Laboratorium gefunden habe, so mußte ich die Werte Fabrys, um einen Vergleich mit den meinigen herbeiführen zu können, auf normalen Atmosphärendruck umrechnen.[2]) Endlich mußten noch die Korrektionen angebracht werden, die sich aus dem Unterschied der alten und neuen Eisennormalen ergeben. Die so umgeänderten und in Wellenlängen umgerechneten Zahlen habe ich zum Vergleich in den Tabellen am Schlusse dieser Arbeit angegeben. Man erkennt, daß seine Werte von den meinigen meistens nur um einige Zehntel abweichen, niemals eine Angström-Einheit erreichen oder übersteigen. Fabry bezeichnet als erster die einzelnen

[1]) Ch. Fabry, Astrophys. Journ. **21**. 1905.

[2]) Siehe Kayser, Spektroskopie II. 514.

Bandengruppen mit den ersten Buchstaben des Alphabets, in dem er als Grundlage das CaF_2-Spektrum verwandte. Seine Bezeichnungen habe ich in der übrigen Literatur wiedergefunden und daher auch selbst benutzt. Über Einzelheiten seiner Angaben und über die Prüfung der Bandengruppen nach dem Deslandresschen Gesetz, die er vornahm, werde ich später berichten.

Als zweiter scheint mir I. Rösch über SrF_2 geschrieben zu haben. Seine Arbeit aus dem Jahre 1906 betitelt sich: Untersuchungen über die Struktur der Banden im Spektrum der Effektkohlen, sowie des Bariumfluorids. Er hat seine Arbeit im hiesigen Institut ausgeführt und zwar an dem größten vorhandenen Konkavgitter, das 6,5 m Krümmungsradius und 20000 Linien pro inch (1 inch = 25,4 mm) hat. Er hat nur die Bandengruppen aufgenommen, die er mit orthochromatischen Platten erreichen konnte; das sind die Gruppen A_1 A_2 B_1 und B_2. Die von ihm in Schwingungszahlen angegebenen Werte habe ich auf Wellenlängen umgerechnet und auf die neuen Normalen reduziert. So sind sie in den Tabellen angegeben. Seine Zahlen stimmen mit den meinigen bis auf einige Hundertstel einer A.-E. überein; nur ausnahmsweise gehen sie über ein Zehntel hinaus. Auf Einzelheiten seiner Arbeit und Unterschiede mit der meinigen komme ich später zurück.

Weitere Angaben über SrF_2 habe ich in einer Arbeit von A. Dufour:[1]) Modifications normales et anormales sous l'influence d'un champ magnétique de certaines bandes des spectres d'émission de molecules de divers corps a l'état gazeux aus dem Jahre 1908 gefunden. Wie aus dem Titel hervorgeht, hat der Verfasser das Zeemanphänomen bei einer Reihe von Salzen der alkalischen Erden untersucht, so auch beim SrF_2. Er macht dabei Angaben von Wellenlängen für die Bandengruppen $D' E E' E'''$ und E''. Ich habe seine Angaben, die auf den Fe-Normalen von Fabry und Buisson beruhen, die sich von den heute benutzten nur um einige Tausendstel unterscheiden, direkt in den Tabellen wiedergegeben, zumal seine Angaben nur Hundertstel berücksichtigen. Sie stimmen mit den meinigen bei der Gruppe D' bis auf einige Hundertstel überein. Bei den übrigen Gruppen entfernen sie sich davon und geben meistens Differenzen von einigen Zehnteln. Ich kann mir diese größeren Abweichungen nur so erklären, daß Dufour, da die Normalen von Fabry und Buisson nur bis $\lambda = 6494{,}994$ angegeben

[1]) A. Dufour, Le Radium, Journal de Physique, Paris 1908.

sind, entweder die übrigen Gruppen durch Extrapolation gemessen hat, oder wahrscheinlicher, da ihm die Platten mit dem Normalspektrum zur Verfügung standen, erst die Normalen mit höheren Wellenlängen selbst bestimmt hat. Da es bei seinen Zwecken nicht auf große Genauigkeit ankam, so sind so wohl die verhältnismäßig großen Differenzen zu erklären.

Es liegt im Rahmen dieser Arbeit, auch kurz auf die Resultate einzugehen, die Dufour gefunden hat, obwohl ich sie selbst nicht nachprüfen konnte. Dufour ist wohl der erste, der das Zeemanphänomen an Banden festgestellt hat, so auch an denen des SrF_2. Er sagt: Es gibt Banden, die durch das magnetische Feld beeinflußbar sind, so daß jede Kante das Zeemanphänomen zeigt, sowohl wenn die Emissionsrichtung der Lichtstrahlen parallel zu den Kraftlinien des Feldes, als auch wenn sie senkrecht dazu ist, also beim Longitudinaleffekt wie beim Transversaleffekt. Er nennt den Longitudinaleffekt normal, wenn die Komponente, die die kleinere Wellenlänge hat, so zirkularpolarisiert ist, daß ihre Schwingungsrichtung die gleiche ist wie die der Kraftlinien des magnetischen Feldes. Dann ist ein anormaler Longitudinaleffekt ein solcher, bei welchem diese Komponente entgegengesetzt den Kraftlinien des Magnetfeldes zirkularpolarisiert ist. Nun zeigt eigentümlicherweise die eine Bandengruppe desselben Stoffes einen normalen, die andere einen anormalen Longitudinaleffekt. Speziell von den Banden des SrF_2 sagt Dufour, daß sie fast alle den Zeemaneffekt zeigen. Bei der Bandengruppe B_2 sei er sehr klein; dagegen sei er bei den Gruppen $D'E E'E''E'''$ sehr gut zu konstatieren. Bei der Bandengruppe D' sei der Longitudinaleffekt wahrscheinlich normal, für den Transversaleffekt macht er keine Angabe. Bei der Gruppe E liege ein normaler Longitudinaleffekt vor. Die Trennung der Duplets betrage ungefähr — 0,40 A.-E. Vom Transversaleffekt sagt er, daß jede Kante ein Duplet gibt von gleicher Schwingungsrichtung mit einer Trennung von ungefähr 0,40 A.-E. Die Gruppe E' verhält sich wie E. Bei der Gruppe E'' zeigt sich ein normales Phänomen. Die Trennung des Duplets beträgt ungefähr + 0,43 A.-E. Beim Transversaleffekt ergibt sich ein Duplet mit derselben Trennung. Die Gruppe E''' zeigt wahrscheinlich ein anormales Phänomen. Hinzufügen will ich, daß er mit einem Rowlandschen Konkavgitter in 3. oder 4. Ordnung photographierte mit einer Dispersion, die, wie ich aus den Abbildungen feststellen konnte, ungefähr dieselbe Größe hat wie die, die ich bei meinen Untersuchungen gebraucht habe.

Weiterhin ist eine Arbeit von W. J. Humphreys:[1]) Reversal of bands zu erwähnen. In ihr weist der Verfasser die Umkehrbarkeit von Bandenlinien auch beim SrF_2 nach. Während Peteval und Hutton[2]) bereits bei der Cyanbande nachgewiesen hatten, daß sie sich umkehrt, wenn der elektrische Bogen unter 40 Atm. Druck brennt, so fand Humphreys dies bestätigt bei den Fluoriden der alkalischen Erden, wobei aber sein Bogen offen unter Atm.-Druck brannte. Er benutzte ein Rowlandsches Gitter von 6,5 m Krümmungsradius. Nach der von ihm angegebenen Tabelle findet sich Umkehrung bei den von uns mit $B_1\ B_2\ D\ D'\ E\ E'\ E''\ E'''$ bezeichneten Bandengruppen. Ich habe eine derartige Umkehrung bei meinen Aufnahmen nicht erhalten.

Endlich bleibt noch eine Arbeit: Die Bandenspektra nahe verwandter Verbindungen von Ch. M. Olmsted[3]) zu erwähnen. Diese ist im hiesigen Institut an einem kleinen Konkavgitter von 16000 Linien pro inch und 1 m Krümmungsradius ausgeführt. Der Verfasser benutzte den elektrischen Bogen und die Knallgasflamme. In beiden fand er beim SrF_2 die Banden $A_1\ A_2\ B_1\ B_2$. Bei den beiden ersten sieht er 22 scharfe Köpfe, bei den letzten 4 Köpfe. Bei λ 5944 findet er schwache diffuse Streifen, dieselben, die ich auch gefunden habe.

Während das Bogenspektrum des SrF_2 im Ultraviolett keine Banden aufweist, hat Olmsted beim Flammenspektrum mehrere gefunden und bestimmt.

2. Eigene Untersuchungen.

Die von mir ausgeführten Untersuchungen wurden mit Hilfe eines großen Rowlandschen Gitters gemacht. Es ist im hiesigen Institut nach Rowlands Manier aufgestellt mit Verbesserungen, die von Kayser in seinem Handbuche der Spektroskopie I. Bd. angegeben sind. Es hat 16000 Linien pro inch (1 inch = 25,4 mm) und einen Krümmungsradius von 6,59 m. Als Lichtquellen dienten Kohlenstäbe, einer von 16 mm Durchmesser, der mit dem positiven Pol der Stromquelle verbunden war, der andere von 9 mm Durchmesser.

Zuerst habe ich den stärkeren Stab mit einer Bohrung von

[1]) W. J. Humphreys, Astrophys. Journal 1905. S. 220.

[2]) Phil. Mag. (6) 6. 571. 1903.

[3]) Ch. M. Olmsted, Inaug.-Diss. Bonn 1906.

2—3 mm versehen und diese mit möglichst reinem, von E. Merck in Darmstadt bezogenem SrF_2 gefüllt, später habe ich fertig gefüllte Stäbe in den gleichen Dimensionen von der Firma C. Conradty in Nürnberg erhalten. Diese bringen so präparierte Kohlenstäbe als Effektkohlen unter der Marke „Noris-Chromo“ in den Handel. Was ihre Reinheit angeht, ist sie eine vorzügliche; denn durch Vergleich habe ich festgestellt, daß sie keine anderen Linien ergeben, als die von mir selbst gefüllten Stäbe. Vor diesen haben sie den großen Vorzug, daß sie sehr ruhig brennen und stets das schöne rote, für Strontium charakteristische Licht geben. Als Stromquelle benutzte ich Akkumulatorenstrom von 90 Volt oder städtischen Zentralstrom von 220 Volt, den ich durch vorgeschaltete Widerstände entsprechend herabdrückte. Es wurde so reguliert, daß der Bogen stets mit 6—7 Amp. brannte. Mit dieser Stromstärke und dem gewählten Kohlenpaar, der stärkeren und der dünneren, erreichte ich es, daß der Bogen bis zu 20 Minuten ruhig brannte, ohne zu verlöschen, oder so stark zu flackern, daß das Licht nicht mehr auf den Spalt fiel. Dabei konnte ich den Bogen bis zu 5 cm auseinanderziehen. Photographiert wurde in der zweiten Ordnung von Violett bis zum äußersten Rot. Da stets mit einer Störung des in dritter Ordnung auftretenden Violetts oder Ultravioletts zu rechnen war, wurde stets zur Absorption eine Kaliumbichromatlösung in einer Schicht von ca. 3 mm Dicke vor den Spalt gesetzt. Justiert wurde mit der Eisenlampe in der Weise, die von Kayser angegeben ist. Der Spalt wurde, um möglichste Schärfe zu erzielen, so eng als möglich gemacht; im hohen Rot jedoch konnte, wenn man nicht zu gewaltige Expositionszeiten haben wollte, damit nicht sehr weit gegangen werden. Auch so wurden dort Belichtungszeiten für die Strontium-Fluoridbanden von $7\,^1/_2$ Stunden und für Eisen von 5 Stunden nötig; dabei blieben die Eisenlinien noch verhältnismäßig schwach. Da die stärkeren SrF_2-Banden dort rascher kamen, d. h. innerhalb 2 Stunden, wurde dort mit diesen justiert. Für kürzere Wellenlängen wurde natürlich die Expositionszeit geringer bis auf etwa 3 Stunden beim SrF_2 und 1 Stunde beim Fe. Ich mußte darauf achten, daß bei den langen Belichtungen, die einen ganzen Tag in Anspruch nahmen, die Temperatur der Dunkelkammer sich nicht wesentlich änderte, da sonst die Justierung verdorben war, weil die obwohl äußerst stabile Aufstellung sich doch für Temperaturschwankungen sehr empfindlich erwies. Meistens zeigte sich dies durch Auftreten der sogenannten Torsion in den Linien.

Als Platten benutzte ich die von Westendorp & Wehner in Cöln neuerdings in den Handel gebrachten Marken Pinacyanol, Pinachrom, Pinaverdol und gewöhnliche orthochromatische Platten.

Die Aufnahmen wurden in der bekannten Weise gemacht, daß zuerst auf die ganze Platte das SrF_2-Spektrum geworfen wurde, dann der untere Teil der Platten durch einen Schieber zur Hälfte abgeblendet und auf den freien Teil des Fe-Spektrums geworfen wurde.

Die Platten wurden ausgemessen auf einer von Wolz in Bonn nach Angaben von Geheimrat Kayser angefertigten Teilmaschine. Diese besitzt eine Mikrometerschraube mit einer Ganghöhe von 0,33 mm, und dabei ist noch $^1/_{1000}$ Umdrehung abzulesen. Ausgeführt wurden die Messungen nach der von Kayser (Spektroskopie I) angegebenen Methode. Als mittleren Fehler zwischen zwei vollständig unabhängigen vierfachen Messungen ließ ich bei starken Kanten 0,003—0,004 Å.-E. durchgehen. Diese Kanten habe ich dann in der Tabelle am Schlusse mit Tausendstel angegeben. Die schwachen Kanten jedoch habe ich nur mit einer Genauigkeit von 1—2 Hundertstel messen können, da das Mikroskop an der Teilmaschine bei einer zehnfachen Vergrößerung die Intensität sehr herabsetzte. Entsprechend habe ich solche Linien in den Tabellen nur in Hundertstel einer Å.-E. angegeben. Die Messungen wurden fast stets dadurch erschwert, daß sich an die einzelnen Kanten die nächsten Linien wie ein Schatten anlegten. Um bei dem Gewirre der Linien unter dem Mikroskop die richtigen nicht zu verpassen, habe ich sie einzeln anpunktiert.

Als Normalen verwandete ich die auf dem letzten Kongresse der International Union for cooperation in solar research im Jahre 1910 festgelegten Normalen, die als Mittelwerte aus den Messungen von Fabry und Buisson, Eversheim und Pfund hervorgegangen sind. Sie reichen bis λ 6494,993, von dort bis λ 6945,223 benutzte ich die von P. Eversheim[1]) angegebenen Eisennormalen. Nur bei λ 6750 waren auf der besten Platte, die ich von den SrF_2-Bandengruppen erhalten habe, die Eisenlinien so schwach, daß ich sie als Normalen nicht verwenden konnte. Da ich sie auf einer anderen Platte, die aber die Banden schlecht zeigte, besser erhielt, habe ich auf dieser erst drei dort liegende Strontiumlinien bestimmt, und zwar zu: λ 6791,022, λ 6878,215 und λ 6892,478. Diese habe ich dann

[1]) P. Eversheim: Wellenlängenormale im Eisenspektrum. Ann. d. Phys. **30**. 1909.



als Normalen auf der einen Platte benutzt, wodurch das Resultat sicher genauer wurde, als wenn ich über eine so große Strecke extrapoliert hätte.

3. Aussehen der Banden.

Bevor ich auf das Aussehen der Banden des SrF_2 näher eingehe, scheint es zweckmäßig, die Beschaffenheit der Bandenspektra etwas allgemeiner zu besprechen, da diese Kenntnisse erst im letzten Jahrzehnt gewonnen und noch sehr wenig verbreitet sind.

Bringen wir ein Element oder eine Verbindung in den elektrischen Bogen, so wird wegen seiner hohen Temperatur von etwa 3000^0 im allgemeinen das Molekül dissoziiert und wir erhalten das für das Atom charakteristische Linienspektrum. Aber in einer nicht geringen Anzahl von Fällen geben uns sowohl Elemente, als auch Verbindungen ein Spektrum, welches nicht aus einzelnen scharfen Linien, sondern aus breiteren Lichtbändern besteht. Man spricht dann von einem Bandenspektrum, welches für das Molekül charakteristisch ist. Bei kleiner Dispersion scheinen diese Bänder Stücke eines kontinuierlichen Spektrums zu sein. Die Bänder haben entweder, wenn auch sehr selten, auf die ganze Breite gleiche Intensität. Wiedemann hat vorgeschlagen, solche Spektra Streifenspektra zu nennen — oder die Bänder sind an dem einen Rande sehr viel heller und von ihm aus regelmäßig abschattiert. Den hellsten Rand pflegt man die Kante der Bande zu nennen. Meist liegen Gruppen von solchen Bändern zusammen; sie machen dann den Eindruck einer seitlich belichteten kannelierten Säule, und man spricht daher von kannelierten Spektren mit Bandengruppen.

Betrachtet man eine solche Bande mit viel größerer Dispersion, so bemerkt man in der Regel, daß der scheinbar kontinuierliche Streifen sich in eine große Anzahl feiner isolierter Linien auflöst. Jedoch gibt es zahlreiche Bandenspektra, für welche auch die größte zur Verfügung stehende Dispersion nicht ausreicht, um die gar zu nahe liegenden Linien vollkommen oder überhaupt zu trennen; man spricht dann von nicht aufgelösten Banden.

Bei den kannelierten, nach einer Seite abschattierten Banden kommt dieses Aussehen, wie man bei großer Dispersion und völliger Auflösung erkennt, dadurch zustande, daß an der Kante die Linien am gedrängtesten zusammenliegen, allmählich weiter und weiter auseinanderrücken. Vielfach sind auch die ersten Linien stärker, die Intensität jeder einzelnen Linie nimmt mit der Entfernung von der

Kante ab, jedoch ist das nicht immer der Fall und nicht nötig, um den Eindruck einer kannelierten Bande zu geben.

Dieses allmähliche Wachsen des Abstandes der Linien deutet ohne weiteres auf eine gesetzmäßige Lagerung derselben hin. Bekanntlich hat zuerst Deslandres gezeigt, daß die Wellenlängen, oder besser ihr Reziprokes, die Schwingungszahlen, angenähert nach dem einfachen Gesetz gelagert sind:

$$\frac{1}{\lambda} = a + b n^2$$

wo a und b zwei für die betreffende Bande charakteristische Konstanten sind, und wo für n die Reihe der ganzen Zahlen zu setzen ist. Dabei bedeutet offenbar a die Schwingungszahl der Kante ($n = 0$) und $2b$ die Größe, die der zweiten Differenz der einzelnen aufeinanderfolgenden Schwingungszahlen entspricht. Die durch eine solche Formel zusammengefaßten Linien nennt man eine Linienserie. Wenn der Abstand der Linien nach längeren Wellenlängen hin wächst, sagt man, die Bande läuft nach Rot, andernfalls sagt man, sie verläuft nach Violett.

Gewöhnlich werden die Verhältnisse dadurch kompliziert, daß von der Kante nicht nur eine solche Serie, sondern mehrere — es sind bis zu acht beobachtet worden — auslaufen, für welche nicht nur die Konstante b, sondern auch a etwas verschiedene Werte haben. Alle Serien einer Bande laufen aber stets nach derselben Richtung.

Haben wir ein kanneliertes Spektrum mit Bandengruppen, so hören die Serien der ersten Bande nicht auf, bevor die zweite Bande beginnt, sondern laufen durch die zweite, wohl auch durch die dritte und die folgenden Banden weiter. Sie sind aber immer schwerer zu verfolgen, da von der zweiten und den folgenden Kanten neue Linienserien ausgehen, die sich alle übereinander lagern, so daß schließlich ein unentwirrbares Gemenge von Linien entsteht. In der Regel ist daher nur die erste Bande einer Gruppe geeignet, um die Struktur der Banden in ihren Serien zu verfolgen.

Wenn wir ein kanneliertes Spektrum mit Bandengruppen vor uns haben, so zeigt in der Regel ein Blick, daß auch die Kanten der Einzelbanden in den Gruppen nach einem Gesetz angeordnet sind. Die Kanten bilden eine Serie gleicher Art, wie die Linienserien, und lassen sich nach Deslandres angenähert durch das Gesetz:

$$\frac{1}{\lambda} = A + B n^2$$

ausdrücken, wo nun A die Schwingungszahl der ersten Kante, $2B$ die Zunahme der Schwingungsdifferenz von Kante zu Kante bedeutet. Gewöhnlich finden sich in den Spektren eine Anzahl Bandengruppen, die auch wieder miteinander verknüpft sind, so daß z. B. die ersten Kanten aller Gruppen wieder eine Serie bilden, so daß wir endlich Serien von Bandengruppen erhalten. Ein besonders ausgezeichnetes und gut bekanntes Beispiel bilden die Kohlebanden, wie sie im Kohlebogen auftreten, oder die ebenda erscheinenden Cyanbanden.

Ganz wie bei den Linienserien finden wir auch bei den Bandenserien und bei den Gruppenserien, daß in der Regel die Intensität sich von Glied zu Glied regelmäßig ändert. Während aber bei den Linienserien meist die Intensität abnimmt mit wachsendem Linienabstand, die Serien also nach derselben Richtung deutlich abschattiert sind, nach welcher sie verlaufen, ist das bei Bandenserien durchaus nicht der Fall. Viel häufiger ist es, daß die Intensität in der Gruppe langsam wächst, dann wieder abnimmt; gar nicht selten ist es, daß mehrere Male eine Ab- und Zunahme vorhanden ist. In solchen Fällen erscheint es ohne weiteres widersinnig, den Verlauf der Bandengruppe durch die Intensitätsabnahme definieren zu wollen. Hier erweist sich vielmehr nur der wachsende Abstand und die Formel als maßgebend für die Richtung der Bande.

Wenn man von der Formel ausgeht, sollte man den eigentlichen Kopf erhalten, indem man in ihr $n = 0$ setzt. Auch das ist außerordentlich häufig nicht erfüllt; die erste Linie oder Kante entspricht irgendeiner Ordnungszahl, z. B. $n = 15$, die folgenden Glieder der Serie 16, 17 usw. Bei solchen Banden fehlt also der Anfang des theoretischen Verlaufes. Eigentlich sollte die Serie mit wachsendem Abstand der Glieder bis in die Unendlichkeit fortlaufen. Wenn das nie der Fall ist, so könnte man bei Serien, die nach der gleichen Richtung abschattiert sind, wie sie verlaufen, sagen, das liege daran, daß die Glieder gleichzeitig unendlich schwach werden. Dann würde es von der Expositionszeit abhängen, wie weit man die Serie verfolgen kann; mit wachsender Expositionszeit würde die Serie immer länger werden. Das ist in der Tat manchmal der Fall, aber durchaus nicht immer. Es gibt viele Banden, die plötzlich abschneiden, auch selbst Banden, die von der Kante aus an Intensität zunehmen, so daß das Glied mit größter Ordnungszahl das hellste ist. Hier wird beliebig gesteigerte Expositionszeit offenbar die Serie absolut nicht in der Richtung ihres Verlaufes verlängern. Dagegen kann in solchen Fällen, wo die Intensität in der Richtung der Serie

wächst, manchmal das Band nach dem Kopf zu durch verlängerte Exposition ausgedehnt werden.

Aus dem Besprochenen sieht man, daß es neben den normalen Serien auch andere gibt, die gewissermaßen nur ein Stück von der ganzen theoretischen Serie bilden. Sie können ohne den Kopf sein, d. h. nicht mit $\eta = 0$, sondern mit $n = p$ beginnen, sie können dann plötzlich mit $n = p + q$ endigen. Sie können aber auch nur an einem Ende plötzlich begrenzt sein, an dem anderen weiter laufen. Wenn sie am Anfang nicht begrenzt sind, hängt es von der Richtung der Abschattierung ab, ob man den Kopf ($n = 0$) findet oder nicht.

Bei den Bandengruppen ist noch eines zu erwähnen. Jedes Glied dieser nach bestimmter Richtung verlaufenden Gruppe ist also selbst ein Kopf, an welchen sich das zugehörige Band anschließt, welches auch nach bestimmter Richtung verläuft resp. abschattiert ist. Es kann nun die Richtung der Bandengruppe übereinstimmen mit der Richtung jedes Bandes, oder die Richtung beider kann entgegengesetzt sein.

Ich habe damit nur einzelne Punkte berührt, die für die Charakterisierung einer Bande in Betracht kommen, und zwar solche Punkte, die gerade für die Banden des SrF_2 von Wichtigkeit sind. Ich wende mich nun zu einer Beschreibung dieses Spektrums.

Vor allen Dingen ist zu bemerken, daß es sich bei diesem Spektrum um Bandengruppen handelt, nicht um Linienserien, und zwar um nicht aufgelöste Banden. Die Dispersion des großen Konkavgitters reicht nicht annähernd zu einer Auflösung der Einzelbanden aus. Freilich sieht man an vielen Stellen deutliche Spuren der Auflösung, und zwar naturgemäß desto deutlicher, je weiter man sich vom Kopfe entfernt, weil damit der Linienabstand größer wird. Das wirkt bei mehreren Banden sehr störend, wie noch zu besprechen ist.

Wenn man im Spektrum von kurzen nach langen Wellenlängen fortgeht, so findet man die erste Bande bei λ 4680; ich bezeichne sie mit *G*. Sie ist außerordentlich schwach, ich habe sie erst bei sechsstündiger Exposition auf orthochromatischer Platte erhalten. Diese Bande, die nach Rot läuft, habe ich bisher noch nicht angegeben gefunden. Ich habe den Kopf und sechs Glieder messen können. Das erste meßbare Glied nach dem Kopf ist das achte. Die Intensität der Glieder nimmt nach längeren Wellenlängen zu.

Weiter nach Rot folgen zwei zum größten Teil aufeinanderfallende Bandengruppen, welche Fabry mit A_1 und A_2 bezeichnet

hat. Trotz langer Exposition habe ich dieselbe im Vergleich zu den anderen Bandengruppen nur schwach bekommen können. Ich will ihre Gesamtintensität mit 1 bezeichnen.[1]) Die dritte Kante vom kurzwelligen Ende aus gerechnet haben beide gemeinsam. Eigenartig verhalten sich die beiden vor dieser liegenden Kanten der beiden Gruppen. Ihre Abstände werden wieder größer; die Gruppen haben also ein Abstandsminimum. Das ist eine Unregelmäßigkeit, für die ich keine Erklärung geben kann. Die Berechnung dieser Gruppen habe ich daher erst mit der dritten Kante begonnen. Die beiden Bandengruppen laufen nach Rot, ebenso die Einzelbanden. Die Intensität der Kanten nimmt nach Rot hin ab, ebenso die der Serienlinien der Einzelbanden.

Nun folgen die stärksten Bandengruppen des ganzen Spektrums, welche Fabry mit B_1 und B_2 bezeichnet hat. Nach den drei ersten Kanten von B_1, die frei liegen, setzt B_2 ein, und die Kanten beider Gruppen folgen nun abwechselnd. Da aber ihre Struktur etwas verschieden ist, B_1 hat größere Abstände, so rücken die Kanten beider Serien immer näher zusammen. Die elfte Kante der ersten Serie scheint mit der zehnten der zweiten genau zusammenzufallen. Nach größeren Wellenlängen zu trennen sich die Serien wieder; allein die Glieder von B_1 kann man bis zum 25. zwar ahnen, aber nicht messen. Erstens sind diese Glieder hier sehr schwach geworden und zweitens ist die Auflösung der Banden von B_2 so weit vorgeschritten, daß die Kanten von B_1 nur als Verstärkung von Linien der Banden B_2 sichtbar sind. Beide Serien laufen nach Rot; die Einzelbanden sind in derselben Richtung abschattiert. Die stärksten Kanten der beiden Bandengruppen, mit denen sie auch plötzlich abbrechen, liegen nach Violett zu, während bei den Bandengruppen E, E', E'' und E''' das Gegenteil der Fall ist. Die Gesamtintensität der beiden Gruppen möchte ich mit 4 bezeichnen. Diese Bandengruppen bieten ein typisches Beispiel für Serien, bei denen der Kopf und die ersten Glieder ganz fehlen, die am anderen Ende aber nur durch die abnehmende Intensität begrenzt sind.

Zunächst kommt nun von λ 5934 bis λ 6010 eine wirre Masse von Linien, die bereits Olmsted gefunden hat. Es scheint eine Anzahl von regellos übereinanderliegenden Banden zu sein, die

[1]) Gesamtintensitäten: 0 sehr schwach, meßbar
1 schwach, meßbar
2 gut, meßbar, manchmal $^1/_{1000}$.
3 stark, meßbar, meist $^1/_{1000}$.
4 sehr stark, meßbar $^1/_{1000}$.

wahrscheinlich dem Sr selbst oder dem Oxyd angehören. Die Gesamtintensität möchte ich mit 2 bezeichnen. Messen konnte ich natürlich nichts davon.

Jetzt kommen vier kleine Banden, die ich mit H_1, H_2 H_3 und H_4 bezeichnet habe. Messungen darüber habe ich bis jetzt noch nicht gefunden. Auf einer Photographie, die von Prof. Konen in Münster herrührt, welche Prof. Kayser mir zeigte, waren sie im Verhältnis bedeutend lichtstärker. Jedoch war H_4 auf derselben nicht vorhanden. Mir ist es trotz langer Exposition nicht gelungen, sie stärker als wie mit Gesamtintensität 0 zu erhalten. Sie sind von den vorigen ganz verschieden. Sie verlaufen auch sämtlich nach Rot, ihre Intensität nimmt nach Rot hin zu. Nach derselben Richtung sind sie auch plötzlich abgeschnitten; ihre Einzelbanden sind nach Violett abschattiert. Die Gruppen liegen zum Teil übereinander, besonders H_2 und H_3. Die Kanten sind teilweise scharf, manche aber auch sehr verwaschen. Ich habe sie daher fast nur in Hundertstel messen können. Die Köpfe sind vielleicht vorhanden, aber sie sind nicht zu erkennen, da sie erstens zu schwach sind, zweitens die Auflösung der Einzelbanden nach Violett hin so groß geworden ist, daß die Köpfe verschwinden.

Nun folgen D und D', die abermals anders gebaut sind. Auch sie verlaufen nach Rot; die Einzelbanden sind nach Violett abschattiert. Bei diesen Bandengruppen sind die Köpfe vorhanden. Die Intensität nimmt vom Kopfe an sehr langsam zu, bleibt fast konstant, um dann bei den allerletzten Kanten wieder zu sinken. Die Gruppen sind dann nach Rot plötzlich mit noch ziemlich intensivem Gliede abgeschnitten, wie auch aus den beigefügten Abbildungen am Schlusse dieser Arbeit ersichtlich ist. Eine längere Exposition brachte keine weiteren Glieder heraus. Vor D liegt noch eine kleine Bande, von der ich Kopf und Ende feststellen konnte. Der Kopf liegt bei λ 6272,14, das Ende, das sehr schwach und unscharf ist, liegt bei λ 6281,32. Diese Bande hat bedeutend engere Gliederabstände wie die Gruppe D. Zwischen dem Kopf von D und der ersten meßbaren Kante, es ist die zehnte, liegen noch eine Anzahl Kanten, die nicht aufgelöst sind, ich habe das in der Tabelle durch Reihen von Strichen angedeutet. Bei D' ist es ebenso, die erste meßbare Kante ist dort die zwölfte. Im besonderen läßt sich von D wie von D' sagen, daß die Abstände der einzelnen Kanten bedeutend kleiner sind, wie bei den anderen Bandengruppen. Daher sind diese beiden auch in ihrer Gesamtaus-

dehnung nur ein $^1/_3$ mal so groß, wie die übrigen; dabei ist D' etwas größer wie D. Die Gesamtintensität jeder der beiden Gruppen möchte ich mit 2 bezeichnen. Ungefähr in die Mitte der Bande D' fällt eine starke Strontiumlinie, die dadurch eine Kante verdeckt.

Zwischen D und D' liegt noch eine Gruppe, deren Intensität jedoch so schwach ist, daß ich davon nur den Kopf und die letzte Kante, mit der sie abbricht, bestimmen konnte. Sie ist genau so gebaut wie D, läuft nach Rot und hat ein Intensitätsmaximum im letzten nach Rot zu liegenden Drittel. Den Kopf bestimmte ich bei λ 6317,5, das Ende bei λ 6333,9. Mit dem Auge konnte ich elf Kanten unterscheiden. Wegen ihrer Ähnlichkeit mit den Nachbargruppen möchte ich sie D'' nennen.

Jetzt folgen zwei Banden, deren Gesamtintensität ich mit 3 bezeichnen möchte. Sie sind von Fabry E und E' genannt worden. In ihrem Äußeren ähneln diese Bandengruppen den früher besprochenen B_1 und B_2, jedoch mit dem charakteristischen Unterschied, daß die hellste Kante von jeder nach längeren Wellenlängen zu liegt, und sie mit dieser plötzlich abbrechen, während sie nach Violett bis zur Bande D' zu verfolgen sind und wohl noch unter dieser herlaufen. Die Gruppe E' hat fünf isolierte Kanten, noch drei weitere habe ich innerhalb E konstatiert. Dabei nimmt die Intensität der Kanten von Rot nach Violett rapid ab, so daß ich die drei letzten Kanten nur noch mit Hundertstel A.-E. angeben konnte. Derselbe schnelle Abfall zeigt sich schon bei E, so daß ich dort die fünf letzten Angaben nur in Hundertstel machen konnte. Die nach Violett zu laufenden Serienlinien jeder Einzelbande, sind in weiterem Abstande vom Kopfe mit der Lupe wohl zu erkennen, aber natürlich durch die Übereinanderlagerung der Einzelbanden sehr verwirrt. Ein Kopf ist nicht sichtbar aus demselben Grunde, den ich bei $H_1 - H_4$ angegeben habe.

Die beiden nächsten Gruppen, deren nach Violett zugekehrtes Ende bis an E' heranreicht, sind E'' und E'''. Äußerlich gleichen sich einerseits E''' mit E'', andererseits E mit E' sehr. Jedoch reicht E'' mit seinen deutlich erkennbaren Kanten nur bis an E'' heran, während ja E' auch innerhalb E noch deutliche Kanten hat. Sonst haben E'' und E''' ungefähr dieselben Einzelabstände wie E und E'. Genau wie diese laufen die Kantengruppen nach Rot und hören nach dorthin auch scharf auf, während die Einzelbanden nach Violett abschattiert sind. Der Intensitätsabfall der Einzelkanten nach Violett zu ist genau so rapid, wie bei E und E'.

Weiter nach dem roten Ende des Spektrums zu habe ich noch vier Gruppen festgestellt, die bisher meines Wissens noch nicht angegeben sind. Ich erhielt sie erst mit hochrot empfindlichen Platten nach $7^{1}/_{2}$ Stunden Belichtungsdauer. Sie liegen wieder zu je zwei übereinander und ähneln in ihrem Äußeren A_1 und A_2. Ich habe sie mit FF' und $F''F'''$ bezeichnet. Die beiden ersten F und F' folgen gleich auf E'', nach kürzeren Wellenlängen zu reichen sie bis an E'' heran. Bezüglich der Intensitätsabnahme unterscheiden sich diese Gruppen wesentlich von den anderen. Ihr Intensitätsmaximum liegt in der Mitte, nach beiden Seiten nimmt die Intensität der Einzelkanten ab. Die Gesamtintensität kann ich mit 1 bezeichnen. Die Abstände zwischen zwei Einzelkanten sind verhältnismäßig groß, wohl die größten von allen Gruppen. Die Bandengruppen von F und F' laufen nach längeren Wellenlängen und brechen nach dorthin auch plötzlich ab, während die Einzelbanden nach Violett abschattiert sind. Zwei Kanten hat, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, F allein. Von der dritten ab gesellt sich F' dazu. Gemessen habe ich von F zwölf Kanten, von F' neun. Weiter nach Violett zu wurde die Kantenbestimmung durch die bereits vorangeschrittene Auflösung der Einzelbanden unmöglich.

Endlich bleiben noch die beiden Gruppen F'' und F'''; das Intensitätsmaximum liegt auch hier in der Mitte der Gruppen. Der Verlauf der Kanten und die Abschattierung der Einzelbanden ist genau wie bei den beiden vorhergehenden. Leider konnte ich die isolierten Kanten von F''', es sind etwa noch fünf oder sechs, deren äußerste nach Rot noch über die Strontiumlinie λ 6892,478 hinausgeht, nicht messen wegen zu geringer Intensität. In der Tabelle beginnen beide mit derselben Kante. Nach Violett zu reichen sie bis an F heran, wahrscheinlich gehen sie sogar noch darunter her. Die Gesamtintensität möchte ich mit 0 bezeichnen. Der Abstand der Einzelkanten ist so groß wie bei F und F''.

Betrachtet man alle Bandengruppen nebeneinander, so kann man konstatieren, daß ihre ersten Kanten wieder eine Serie bilden, die nach Violett läuft. Dann ist vielleicht noch zu erwähnen, daß die Abstände der Einzelkanten bei den in der Mitte von allen liegenden Gruppen D und D' am kleinsten sind. Sowohl bei den von dort nach Rot, als auch bei den nach Violett zu liegenden Gruppen werden die Abstände der Einzelkanten regelmäßig größer.

(Fortsetzung folgt in Heft 5.)

Die Spektren der Lichtbogenaureole.

Von

Heinrich Hertenstein.

Mit 1 Tafel.

(Fortsetzung aus Heft 3.)

Die Bogenflamme der Kupferhalogenverbindungen.

Nach dieser ersten Feststellung der spektroskopischen Verhältnisse der Kupferbogenflamme durfte die Untersuchung der Aureole der Kupferhalogenverbindungen ein gewisses Interesse beanspruchen, um so mehr als die Flammenspektren dieser Verbindungen schon recht gut bekannt und vermessen sind. Auch konnten zwischen diesen Verbindungen analog deren Flammenspektren am ehesten Gesetzmäßigkeiten erwartet werden.

Um die Halogenverbindung in den Bogen zu bringen, verfuhr ich in der schon beschriebenen Weise, daß ich Kupferelektroden später auch Kohleelektroden mit Bohrungen versah und die Substanz in pulverisiertem Zustand in diese preßte.

Die erste Aufnahme wurde von dem zwischen Kupferelektroden brennenden Bogen gemacht. Das Kupferchlorid befand sich in der positiven Elektrode, die Netzspannung betrug 220 Volt, die Stromstärke 4,5 Amp. Die Aureole wurde ca. 10 Min. exponiert.

Es zeigte sich, daß zu den Kupferchloridbanden noch die bekannten Banden der Kupferbogenaureole hinzutraten. Die relativen Intensitäten der Kupferlinien in dieser Kupferchloridbogenaureole waren dieselben wie die in der Kupferbogenaureole.

Aureole des Kohlebogens mit Kupferbromid.

Das Kupferbromid befand sich in der positiven (unteren) Elektrode, die Bogenflamme also an der negativen; die Netzspannung betrug 220 Volt, die Stromstärke 5,5 Amp., die Expositionszeit 10 Min.

Das Resultat dieser Untersuchung war analog dem über die Kupferchloridbogenaureole. Die Kupferbromidbogenaureole ent-

hält eine Anzahl nach Rot abschattierter Banden, und zwar die intensivsten im Orange 6060, 6162, 6296, 6403 der Kupferbogenaureole und die Kupferbromidflammenbanden in ziemlich vollständiger Zahl.

Aureole des Kohlebogens mit Kupferfluorid.

Eine interessantere spektrale Beschaffenheit weist die Aureole des mit Kupferfluorid beschickten Kohlebogens auf. Das Aussehen des Bogens und der Aureole läßt auf eine starke Änderung der spektroskopischen Verhältnisse schließen; der Bogen brennt mit Kupferfluorid sehr gut.

Das Kupferfluorid befand sich in der positiven (unteren) Elektrode, die Bogenflamme an der negativen Elektrode. Die Netzspannung war 220 Volt, die Stromstärke 6,5—7 Amp., Dauer der Exposition 10 Min.

In der Aureole sind es vorwiegend nur zwei Banden, die sich bei größerer Dispersion als die mir zur Verfügung st. wohl gut auflösen lassen würden. Die eine ungefähr in der Gegend 4920 gehört dem Kupferfluorid, die andere in der Gegend 6050 dem Calciumfluorid an. Die Bande 4920 läßt schon in meiner Aufnahme eine Anzahl sehr schöner Bandenlinien erkennen, leider konnte ich nur ein paar davon vermessen.

λ	I	
4917,4	4	Die Bande läuft nach Violett; gehört dem Kupferfluorid an
4922,5	6	
4927,9	4	
4932,8	6	
6037,1	6	Nach Violett absch. Bande, gehört dem Calciumfluorid an
6049,7	6	
6063,2	6	

Außer diesen Banden fanden sich noch die stärksten Kupferlinien vor, darunter:

λ	I
5782	9
5700	4
5218	5
5158	4
5105	9



Wird der Bogen zwischen Kupferelektroden gebrannt, so erscheint nur die Bande bei 4920. Die Kohlen enthalten offenbar immer soviel Calcium, daß bei der großen Affinität von Fluor und Calcium die Calciumfluoridbanden emittiert werden.

Im Bogen selbst erscheinen außer den genannten Banden 4917,4 und 6037,1 noch eine Anzahl anderer, deren Intensitätsmaxima bei 4777, 5060 und 4640 liegen und die dem Kupfer angehören.

Über die Kupferfluoridbande habe ich bis jetzt keine Arbeit vorgefunden. Eine weitere Vermessung dieser Bande mit großer Dispersion scheint mir von Interesse, da über verschiedene Fluoride schon ausführliche Untersuchungen vorliegen.[20])

Zinnbogenaureole.

Zur Erzeugung des Bogens benutzte ich zuerst Stäbe aus metallischem Zinn, doch mußte ich dies bald aufgeben, da bei größeren Stromstärken die Stäbe zu rasch abschmolzen, während bei niederen Stromstärken die Bogenflamme zu wenig ausgedehnt war. Am besten gelang die Erzeugung einer Aureole zwischen Kohleelektroden, die mit metallischem Zinn versehen waren.

Bei der Aufnahme, deren Vermessung ich im folgenden geben werde, befand sich das Zinn in der negativen Elektrode. Die Netzspannung war 440 Volt, die Stromstärke 3,7 Amp. Die Exposition der Aureole betrug 20 Sek.

Die Aufnahme enthält außer den Zinnlinien: 3801,26; 4524,92; 5631,91 eine größere Anzahl Banden, die fast durchweg nach Rot abschattiert und von großer Intensität sind, was bei der geringen Expositionszeit doppelt auffallend ist. Eine Vergleichsaufnahme des inneren Bogens zeigt dieselben Banden in erheblich geringerer Intensität.

Die Banden gehören größtenteils dem Flammenspektrum des Zinns an, wie der Vergleich zeigen wird. Das Flammenspektrum des Zinns war schon von Salet beobachtet worden;[21] er schrieb es dem Zinnoxyd zu. In dem Atlas von Hagenbach und Konen findet sich eine sehr schöne Aufnahme des Zinnflammenspektrums vor. Von der Seipen führte eine genaue Vermessung dieses Spektrums mit dem Gitter aus.[22]) Living und Dewar gelang es 1883 das Bandenspektrum im elektrischen Bogen zu erzeugen.[23])
Die erste Photographie, die von dem Spektrum veröffentlicht wurde, stammt von Hartley aus dem Jahre 1894.[24])

In der folgenden Tabelle sind die Kanten des Zinnflammenspektrums nach den Vermessungen von der Seipens und Hartleys und die von mir in der Aureole gefundenen Kanten zum Vergleich zusammengestellt.

Hartley λ	von der Seipen λ	Bandenkanten in der Aureole λ	I
3068,6	3064		
3095	3090		
	3122		
	3147		
3179	3174		
3206	3203		
3234,5	3230		
3268	3262		
3298,5	3292		
3329,5	3324		
	3354		
3394	3388		
	3407		
3421	3416		
3451	3445		
3490	3485		
	3494		
3547	3542		
	3568		
3590	3586	3580	1
	3596		
3618	3615	3615	2
	3671		
3696	3691	3691,2	3
	3704	3704	3
3727	3722	3721,5	4
3761	3753	3752,8	4
3787	3779	3779,2	3
3810	3803	3803	3
3827	3819	3820,6	3
3841	3834	3833,5	6
3871	3864	3864,9	6
3907	3900	3899,5	6
	3920	3921,5	6
	3937		
39 5	3948		
	3952	3951,3	3
3981	3985	3984,9	7
4033	4027	4020,2	6
	4046	4045	3
	4069	4068	3
	4075		
4089	4079	4079,2	7
4119	4112	4109	6
4128	4122	4122,2	6
	4162	4137 ?	5
	4173	4173	5
	4206	4208,8	4

(Fortsetzung.)

Hartley λ	von der Seipen λ	Bandenkanten in der Aureole λ	I	
	4212			
4221,5	4218	4219	4	
4243	4243	4240	4	
4265	4262	4262,6	6	
4305	4302	4307,8	6	
4347	4348	4344	6	
	4358			
4369	4366			
·	4387	4382	6	
	4412	4414	7	
	4428			
4454	4453	4455	6	
4456	4470	4485	3	
4505,5	4499	4500	2	
	4511			macht die Bande unsicher
4532	4525	Linie 4524,92		
	4542	4553	4	
4557	4570	4572	4	
	4592	4594,5	4	
4609	4614	4616	4	
4656	4635	4636	4	
4668	4663	4663	5	
	4706	4707	5	
	4730	4750	5	macht die Bande unsicher
	4766	4766,3	4	
		4785	5	
		4835	5	gehören wahrsch. d. Zinn an
		4882	5	
		4925	5	
		4950	5	

Wie aus dem Vergleiche hervorgehen mag, treten fast sämtliche Zinnbanden in der Aureole auf. (Die Banden von 3064 bis 3586 können auf meiner Aufnahme schon aus dem Grunde nicht erscheinen, weil das Spektrum nur bis 3500 reicht.)

Zinnchloridbogenaureole.

Die Zinnchloridbogenaureole enthält gegenüber der Zinnbogenaureole nicht viel Neues, es sind dieselben Banden und Linien nur in bedeutend geringerer Zahl. Im Rot war noch eine diffuse kantenlose Bande sichtbar zwischen 6230 und 6500 mit einem Intensitätsmaximum bei 6430, die nicht dem Zinn angehört; ferner weist die Aureole noch die Cyanbanden 3883 und 4216 auf. Von den Zinn-

banden zeigten auch hier eine Anzahl Auflösungen in Linien. In der von mir gemachten Aufnahme betrug die Stromstärke ca. 6 Amp., die Netzspannung 440 Volt, die Dauer der Exposition 40 Sek.

Von Zinnlinien fand ich die de Wattevilleschen[25]) Flammenlinien 3801, 4524 und 5631.

Einfluß von vermehrter Sauerstoffzufuhr.

Eine Untersuchung der Zinnbogenaureole in Luft zu gleichen Teilen mit Sauerstoff gemengt förderte dieselbe Zahl von Banden zutage, jedoch war ihre Intensität bedeutend geringer, obwohl die Stromstärke etwas größer war (6 Amp.) als bei der Untersuchung in Luft (ca. 4 Amp.) und die Exposition der Aureole ca. 3 Min. dauerte.

In dieser Aufnahme erscheinen die Cyanbanden 3883 und 4216 und die Borbanden stark.

Einfluß einer Kohlensäureatmosphäre.

Die Kohlensäure bewirkt eine Schwächung der Zinnbanden.

Im Bogen finden sich die Kohle- und Cyanbanden vor (mit Ausnahme von 4601, die aber wahrscheinlich von der viel intensiveren Kohlebande 4737 verdeckt ist); am intensivsten sind die Cyanbande 3883 und die Kohlebande 4737. Außer diesen sind die kräftigsten Zinnbanden wahrnehmbar.

In der Aureole sind ebenfalls nur die intensivsten Zinnbanden noch zu unterscheiden, daneben treten die Cyanbande 3883, die Kohlebande 4737 und die Borbanden auf.

Das Resultat ist auch hier eine Schwächung des Zinnflammenspektrums, die um so bemerkenswerter scheint, als bei dieser Aufnahme die Exposition der Aureole ca. 5 Min. dauerte, die Stromstärke ca. 5,5 Amp. betrug, also mehr als bei der Aufnahme in sauerstoffreicherer Luft.

Zinnbromidbogenaureole.

Die Zinnbromidbogenaureole enthält dasselbe wie die Zinnchloridbogenaureole.

Der Unterschied zwischen dem Bogen und der Aureole besteht nur in der Intensität.

Auf Vermessungsangaben glaube ich hier verzichten zu können.

Zinnjodidbogenaureole.

Die Untersuchung der Aureole des Zinnjodidbogens bietet nichts Neues. Die diffuse Bande im Rot zwischen 6230 und 6600 mit einem Intensitätsmaximum bei 6430 erschien auf der Aufnahme etwas stärker.

Zusammenfassung.

Das wichtigste Resultat der Untersuchung des Zinns und der Zinnhaloide ist dies: die Aureole enthält das Metallflammenspektrum und die wichtigsten Metallflammenlinien, es lassen sich jedoch bezüglich des Haloids keine Schlüsse aus dem Aureolenspektrum ziehen.

Kohlensäure und vermehrte Sauerstoffzufuhr bewirken eine Abschwächung der Banden.

Bleibogenaureole.

Außer den Cyanbanden 3883 und 4216 sind eine Anzahl nach Rot abschattierter Banden in der Aufnahme. Die Expositionszeit der Bleibogenaureole betrug 5 Min., die Stromstärke 6 Amp., die Netzspannung 440 Volt. Das Blei befand sich in der positiven Elektrode. Ich mußte für diese Aufnahmen Kohleelektroden wählen, da Bleielektroden selbst von größerer Dicke zu rasch abschmolzen.

Was ich an Banden und Linien gefunden habe, sei in der folgenden Vermessung wiedergegeben.

λ	I	
3639,71	10	Bleilinie
3771,7	10	Bleilinie
3683,60	10	Bleilinie
3740,10	10	Bleilinie
3933,9	6	Linie
3961,2	4	Linie
3968,9	5	Linie
4019,7	10	Bleilinie
4057,97	10	Bleilinie
4062,5	10	Bleilinie
4144 ?	3	Kante einer nach Rot absch. Bande, unscharf
4168	10	Bleilinie
4227,1	10	Linie
4229	4	Kante einer nach Rot absch. Bande, unscharf, zeigt Auflös.
4247	1	Kante ein. n. Rot absch. Bande, ganz unsicher, zeigt Auflös.
4282	1	Kante ein. n. Rot absch. Bande, ganz unsicher, zeigt Auflös.
4317,1	5	Kante einer nach Rot absch. Bande, zeigt Auflösung
4340	4	Bleilinie

(Fortsetzung.)

λ	I	
4355 ?	1	Kante ein. n. Rot absch. Bande, sehr unsicher, zeigt Auflös.
4411	5	Kante einer nach Rot absch. Bande, scharf, zeigt Auflös.
4454,7	4	Kante einer nach Rot absch. Bande, scharf, zeigt Auflös.
4482 ?	1	Kante ein. n. Rot absch. Bande, sehr unsicher, zeigt Auflös.
4501 ?	2	Beginn einer diff. Bande (vielleicht zur folgenden gehörig)
4509	5	Kante einer nach Rot absch. Bande
4539 ?	1	Beginn einer diff. Bande
4553	7	Kante einer nach Rot absch. Bande, scharf
4616,8 ?	2	Kante einer nach Rot absch. Bande, scharf
4628 ?	2	
4659	7	Kante einer nach Rot absch. Bande, scharf
4707	3	Kante einer nach Rot absch. Bande, etwas unscharf
4721	2	Kante einer nach Rot absch. Bande, etwas unscharf
4747	5	unscharf, Beginn einer nach Rot absch. Bande
4784 ?	1	ganz unsicher, ob Bandenkante oder Linie, unscharf
4800 ?	2	Linie
4818	7	Kante einer nach Rot absch. Bande
4851,2	4	Kante einer nach Rot absch. Bande
4895	2	diffuse Linie oder Kante
4920	2	diffuse Linie oder Kante
4957	2	diffuse Linie oder Kante
4985	2	Kante einer nach Rot absch. Bande
5005,62	8	Bleilinie
5201,65	3	Bleilinie
{5410 ?	1	} Kante einer nach Rot absch. Bande
{5460 ?	1	} Kante einer nach Rot absch. Bande
{5615 ?	1	} Kante einer nach Rot absch. Bande
{5680 ?	1	} Kante einer nach Rot absch. Bande
{5912 ?	2	} Kante einer nach Rot absch. Bande
{6002,08	3	} Bleilinie
{6002,1	1	} Kante einer nach Rot absch. Bande
{6164	2	} Kante einer nach Rot absch. Bande
{6254	2	} Kante einer nach Rot absch. Bande
{6430	2	} Kante einer nach Rot absch. Bande
{6524	1	} Kante einer nach Rot absch. Bande

Im ganzen konnte ich 33 Bandenkanten vermessen. Ich stelle sie in der folgenden Tabelle mit der von Hagenbach und Konen publizierten Aufnahme zusammen.

Bleiflamme		Bleibogenaureole	
λ	I	λ	I
3740 ?			
3805	1 u		
3875	1 u		
3915	1 u		
3955	2		
3987	3		
4073 ?	4		
4100 ?	4		

(Fortsetzung.)

Bleiflamme		Bleibogenaureole	
λ	I	λ	I
4147	5	4144	3
4183 ?	3		
4229	6 scharf	4229	4
		4247 ?	1
		4282 ?	1
4317	7 scharf	4317,1	5
4357	2 u	4355 ?	1
4382	2 u		
4411	6 scharf	4411	5
4455	4 scharf	4454,7	4
4511	4	4509	5
4554	8 scharf	4553	7
		4616,8 ?	2
4629	3 scharf	4628 ?	2
4660	7 scharf	4659	7
4705	3 u	4707	3
		4721	2
4750	3 u	4747	5
4777 ?	1 u	4784 ?	1
		4800 ?	2
4818	6 scharf	4818	7
4850	4 u	4851,2	4
		4895	
4916	3	4920	2
4958	2 u		
4986,5	4 scharf	4985	2
5026	2 u		
5067	1 u		
5112	1 u		
5140	4 zieml. scharf		
5167	3 u		
5220 ?	2		
5260	5 scharf		
5334	5 scharf		
5350	5		
5378	3		
5410	5 scharf	5410 ?	1
5463	8 scharf	5460 ?	1
5558 ?	6 scharf		
5619	6 scharf	5615 ?	1
5682	8 scharf	5680 ?	1
5908	8 scharf	5912	2
		6002,1	1
		6164	2
		6254	2
		6430	2
		6524	1

Hagenbach und Konen finden neben diesen Banden, die sie dem Blei event. dem Bleioxyd zuschreiben, nur drei Bleilinien 4058, 3684 und 3940. Ich fand in der Aureole die Linien 6002,08; 5201,65; 5005,62; 4340,65; 4168,21; 4062,5; 4057,97; 4019,7;

3740,1; 3683,6; 3671,7; 3639,71. Dies sind die sämtlichen Bleilinien, die in dem betrachteten Spektralbezirk möglich sind, wie ein Vergleich mit der Vermessung von Kayser und Runge zeigt.[26]) Offenbar tritt in der Aureole keine Selektion auf wie etwa beim Kupfer.

Bleibogen		Bleibogenaureole	
λ	I	λ	I
6002,08	2	6002,08	3
5201,65	4	5201,65	3
5005,62	6	5005,62	8
4340,65	2	4340,65	4
4168,21	4	4168,21	10
4062,30	4	4062,30	10
4057,97	10	4057,97	10
4019,77	4	4019,77	10
3740,1	8	3740,1	10
3683.6	10	3683,6	10
3671,65	4	3671,65	10
3639,71	10	3639,71	10

Meine Aufnahme ist im Blau überexponiert und nur eine okulare Betrachtung des Negativs erweist die relativen Intensitäten ungefähr gleich.

Einfluß einer Kohlensäureatmosphäre.

Nur geringe Veränderungen im ganzen Spektrum wurden durch eine Atmosphäre von Kohlensäure hervorgerufen. Die Aufnahme läßt einen ungefähren Vergleich mit der Aufnahme in Luft zu. Die Exposition der Aufnahme in Luft dauerte 5 Min., die Netzspannung betrug 440 Volt, die Stromstärke 6 Amp., während bei der Aufnahme in Kohlensäure die Exposition 5 Min., die Netzspannung 440 Volt und die Stromstärke 7,7 Amp. betrug.

Die Bandenkanten traten nicht ausgeprägt hervor, doch konnte ich ein Unschärferwerden derselben nicht beobachten. Die Borbanden erschienen in Kohlensäure etwas intensiver, die Kohlebanden waren bis auf 6187 (die von der Borbande 6211 verdeckt wurde), die Cyanbanden bis auf 4601 und 590 vorhanden.

Einfluß von vermehrter Sauerstoffzufuhr.

Nicht inhaltsreicher als die vorhergehende Aufnahme ist eine solche in Sauerstoff zu gleichen Teilen mit Luft gemischt. Sie enthält ziemlich dasselbe was die Aufnahme in Luft, der einzige Unterschied ist vielleicht der, daß die Borbanden und das ganze Spektrum intensiver werden, denn es genügte eine Exposition von 3 Min.

(220 Volt, 4,5 Amp.) um die gleiche Intensität wie bei der Aureole in Luft bei 5 Min. Exposition (440 Volt, 6 Amp.) zu erzeugen.

Zusammenfassung.

Die ganze Untersuchung über die Bleibogenaureole förderte das Resultat zutage: in der Bleibogenaureole erscheinen die Flammenbanden des Bleis und die sämtlichen Bleilinien nach ihren Intensitäten im Bogen. Eine Änderung der Atmosphäre bringt geringe Intensitätsänderungen des gesamten Spektrums mit sich.

Die Bogenflamme der Bleihalogenverbindungen.

Die Bleichloridbogenaureole enthält das gleiche wie die Bleibogenaureole. Die Intensitäten der Linien sowohl als der Banden sind in beiden dieselben.

Das nämliche gilt von der Bleibromid- und Bleijodidbogenaureole.

Die Bleifluoridbogenaureole weist eine Anzahl Bleilinien, Bleibanden und die Calciumfluoridbanden in besonderer Stärke auf. Auch hier kann wie bei Chlor, Brom und Jod ein Einfluß des Halogens auf das Blei nicht konstatiert werden.

Die Eisenbogenaureole.

Über dieses Spektrum erschien im letzten Jahre in Wien bei Eder & Valenta eine ausführliche Untersuchung von Domek, der dazu ein Konkavgitter von 6 m Radius benutzte.

Die Eisenbogenflamme weist eine diffuse Bande auf zwischen den Wellenlängen 5590 und 6600 mit zwei Intensitätsmaxima bei 5915 und 6230. Ihre Struktur kann nur mit einer Aufnahme bei großer Dispersion erkannt werden.

Außer der genannten Abhandlung existieren einige ältere Beschreibungen eines Eisenbandenspektrums von Ciamician[27]) und Lecoq de Boisbaudran.[28])

Eine Bemerkung glaube ich über meine Aufnahme noch machen zu dürfen, nämlich über die auffällige Verschiebung der von der Aureole emittierten Strahlung nach Rot hin und das damit verbundene Zurücktreten der Strahlungsintensität der kürzeren Wellenlängen.

Von den Metallen Zink, Cadmium und Aluminium ist nur zu erwähnen, daß ihre Aureolenspektren dasselbe zeigen wie die der Bogenspektren. Eine besondere Selektion in den Linien oder beim Aluminium in den Banden konnte ich nicht feststellen.

Aureole des Silberchloridbogens.

Eine Aureole, von der ich in Analogie zum Kupfer gewisse Resultate zu erwarten berechtigt war, ist die des Silbers. Banden, wie sie das Hartleysche Silberflammenspektrum zeigt, erhielt ich keine, doch machen sich wie beim Kupfer eigentümliche Intensitätsverschiebungen in den Linien bemerkbar.

Ich gebe im folgenden einen Vergleich an der Intensität der Silberbogenlinien und der Aureollinien mit denen von Kayser und Runge.

Bogen (Kayser u. Runge			Bogen		Aureole	
	λ	I	λ	I	λ	I
I N I 6	3810,6	2 u	3810,6	5	3810,6	1/2
II N I 5	3981,87	6 r	3981,87	6	3981,87	1
I N II 5	4055,44	6 R	4055,44	10	4055,44	5
I N I 5	4212,1	8 R	4212,1	10	4212,1	4
II N II 4	4476,29	6 R	4476,29	7,5	4476,29	2
II N I 4	4668,70	8 R	4668,70	8	4668,70	2
I N II 4	5209,25	10 R	5209,25	9	5209,25	2
I N I 4	5465,66	10 R	5465,66	9	5465,66	3
I N I 4	5471,72	6	5471,72	4	5471,72	1/2
			5890	9,5	5890	10
			5896	9	5896	10

In dieser Tabelle möchte ich darauf aufmerksam machen, daß nur die Natriumlinien in beiden Aufnahmen in gleicher Stärke auftreten, während die Aureollinien gegenüber den Silberlinien außerordentlich geringe Intensität zeigen. Ob eine Gesetzmäßigkeit in der Abschwächung liegt, kann ich aus der einzigen Aufnahme, die mir zur Verfügung steht, noch nicht beurteilen.

Die Exposition der Aureole dauerte 1 Min., die des Bogens 30 Sek. Die Stromstärke betrug 4 Amp., die Netzspannung 220 Volt.

Flammenbogenaureole des Dikaliumdichromats.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung glaube ich nur kurz erwähnen zu dürfen. Außer den Kaliumlinien, deren relative Intensitäten im Bogen und der Aureole annähernd gleich sind, fanden sich im Grün und Orange noch sehr schöne nach Rot abschattierte Banden vor mit den Kanten 5564,5; 5794,7; 6051,9; 6394,5. Ein Vergleich mit einer Arbeit von Stüting[29]) ließ sie mich als dieselben Banden erkennen, die auch im Bogenspektrum des Chroms auftreten. Inwieweit es sich dabei um Banden handelt, die nur der

Aureole eigen sind, kann ich nicht entscheiden, da der Bogen gerade beim Dikaliumdichromat von der Bogenflamme nicht scharf getrennt werden kann.

5. Zusammenstellung der Hauptresultate.

Die Metalle Kupfer, Blei, Zinn, Eisen und Aluminium weisen in der Bogenflamme ausgeprägte Banden auf, während Cadmium und Zink darin nur die Bogenlinien zur Emission gelangen lassen.

Die Bogenflammenspektren der Verbindungen $CuCl_2$, $CuBr_2$, $CuFl_2$, $SnCl_4$, $SnBr_4$, SnJ_4, $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbJ_2, $K_2Cr_2O_7$ und AgCl lassen sich in zwei Gruppen einteilen.

Die eine Gruppe, zu der $CuCl_2$, $CuBr_2$ und $CuFl_2$ gehören, läßt in der Anordnung und im Bau der Banden den deutlichen Einfluß des Halogens erkennen; sie umfaßt somit die typischen Verbindungsspektren.

Die zweite Gruppe enthält die übrigen der genannten Verbindungen. Die Spektren dieser Gruppe sind identisch mit den Bogenflammenspektren der Metalle und bestehen mit Ausnahme des AgCl aus Banden. Ob diese dem Oxyd oder dem Metall selbst angehören, will ich nicht entscheiden. Jedenfalls hat das Haloid oder der Cr_2O_7-Rest keinen Einfluß auf ihre Struktur. Ein Vergleich mit den Flammenspektren der genannten Verbindungen im Leuchtgassauerstoffgebläse erweist die Koinzidenz der Aureolbanden mit den Flammenbanden. Dies deutet darauf hin, daß die Prozesse, die sich in der Aureole abspielen, von denselben Schwingungszuständen begleitet sind wie die Prozesse in der Flamme, die wir als chemische zu bezeichnen gewohnt sind. Von diesem Gesichtspunkt aus ist man wohl berechtigt auch die ersteren als chemische zu betrachten.

Außer den Bandenspektren werden in der Bogenflamme die intensivsten Bogenlinien emittiert. Beim Kupfer und Silber fällt eine Schwächung gewisser Linien auf.

Durch eine Atmosphäre von Kohlensäure werden die Bogenflammenspektren von Kupfer und Zinn geschwächt. Vermehrte Sauerstoffzufuhr bewirkte bei Kupfer und Blei eine Verstärkung, bei Zinn eine Abschwächung der Banden.

Das Spektrum der Aureole reicht nicht so weit ins Gebiet der kürzeren Wellen wie das des Bogens, jedoch weiter als dasjenige der Gebläseflamme. Aus diesem Umstande schließe ich, daß die Temperatur in der Aureole geringer als im Bogen und höher als in der Gebläseflamme ist.

Neues bietet die Arbeit u. a. in dem Kupferfluoridspektrum, das bis jetzt nicht bekannt war.

Die vorliegende Arbeit wurde in der physikalischen Anstalt der Universität Basel ausgeführt unter der Leitung des Herrn Prof. A. Hagenbach. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, ihm für die Anregung und das beständige Interesse, das er der Ausführung meiner Arbeit entgegenbrachte, herzlich zu danken.

Literatur.

1) Winkelmann, Handbuch der Physik **4.** 528.
2) O. Lehmann, Die elektrischen Lichterscheinungen oder Entladungen, Halle 1898.
3) W. Matthies, Ann. d. Ph. **IV.** 30. 1909.
4) L. Arons, Drudes Ann. **1.** 700. 1900.
5) P. Lenard, Drudes Ann. **11.** 636—650. 1903 und Drudes Ann. **17.** 197—247. 1905.
6) H. Kayser, Zeitschr. f. wiss. Phot. **5.** 181—183. 1907.
7) H. Kayser, Zeitschr. f. wiss. Phot. **6.** 68—71. 1908.
8) Messungen von H. Kayser und C. Runge, Index of spectra by M. Watts. Abel Heywood and Son, Manchester 1889.
9) A-Dochtkohle mit Aufdruck, Gebr. Siemens & Co., Lichtenberg.
10) Band 2, 530.
11) H. Kayser, Spektroskopie, loc. cit.
12) Über die Spektren von Kupfer, Silber und Gold. Abhandl. Berl. Akad. 1892.
13) W. N. Hartley und H. Ramage, Scientific Transactions of the Royal Dublin Society **7.** [2] 339—352. 1901.
14) W. N. Hartley, Phil. Trans. **185.** 161—212. 1894.
15) W. Lanzrath, Diss. Bonn 1904.
16) A. S. King, Some effects of change of atmosphere on arc spectra with reference to series relations. Astrophysical journal **18.** 1903.
17) H. Kayser, Spektroskopie **5.** 398—403.
18) R. Derichsweiler, Diss. Bonn 1906.
19) P. Kien, Diss. Bonn 1908.
20) Ch. Olmsted, Diss. Bonn 1906.
21) G. Salet, Ann. ch. phys. [4] **28.** 68. 1873.
22) W. v. d. Seipen, Diss. Bonn 1907.
23) D. Living und J. Dewar, Roy. Soc. Proc. **34.** 119—123. 1882.
24) W. N. Hartley, Phil. Trans. of Roy. Soc. **185.** 161—262. 1894.
25) Ch de Watteville, Phil. Trans. **204.** 139—168. 1904.
26) H. Kayser und C. Runge, Über die Spektren der Elemente. Abhandl. der königl. Akademie d. Wiss. zu Berlin 1893.
27) G. Ciamician, Über die Spektra der chem. Elemente und ihrer Verbindungen. Wien. Ber. **76.** [2] 499—517. 1877.
28) Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. Paris 1875.
29) Untersuchung über den roten Teil der Bogenspektren von Nickel, Kobalt und Chrom. Diss. Bonn 1909.

Weitere Untersuchungen über die Beschleunigung des Ausbleichens von Farbstoffen.

Von

G. Kümmell.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich gezeigt, wie durch Zusatz ungesättigter aromatischer Verbindungen der durch das Licht bewirkte Ausbleichungsprozeß von Farbstoffen eine Veränderung seiner Geschwindigkeit erfährt, und wie man die Wirksamkeit verschiedener Zusätze zahlenmäßig ausdrücken kann. Inzwischen ist durch J. H. Smith gefunden worden, daß auch Thiosinamin ein ausgezeichneter Beschleuniger ist; es schien mir nun interessant, mit Hilfe meiner früher benutzten Photometermethode zu untersuchen, welcher Zahlenkoeffizient die Wirkung des Thiosinamins ausdrückt. Gleichzeitig habe ich in derselben Weise noch einige andere Zusätze in den Bereich meiner Untersuchung gezogen. Dies waren zunächst drei dem Thiosinamin verwandte Substanzen, Allylphenylthioharnstoff, Allylsulfid, Allylamin; ferner das von Stobbe empfohlene Nitrobenzol und daneben Nitrotoluol und Nitrophenol. Als Farbstoffe benutzte ich wieder Cyanin, Methylenblau und Erythrosin in Collodion eingetragen, ihre Konzentration wurde auch hier zu $^1/_{100}$ molekular gewählt, während die der zugesetzten, beschleunigenden Substanz 25 mal so groß war; überhaupt waren die Präparate genau in der früher (l. c.) beschriebenen Weise hergestellt und dies gilt auch für das als Normalsubstanz dienende Chromatpapier.

Die folgende Tabelle gibt die Lichtempfindlichkeit der verschiedenen Präparate in Prozenten von der des Chromatpapieres an:

	Reine Farbstoffe ohne Zusatz	Zusatz: Thiosinamin	Allylphenylthioharnstoff	Allylsulfid	Allylamin	Nitrobenzol	o-Nitrotoluol	o-Nitrophenol
Cyanin	26	36	32	40	32	36	28	14
Methylenblau	1,9	79	95	12,5	45	5	1	0,8
Erythrosin	1,6	95	65	50	180	40	1,5	2,2

[1]) Diese Zeitschrift 9. Heft 2. 54. 1910.

Betrachtet man zunächst die vier ersten Substanzen, die alle Allylverbindungen sind, so zeigt sich, daß Thiosinamin Methylenblau etwa 42 mal, Erythrosin aber 60 mal empfindlicher macht; Allylphenylthioharnstoff und Allylsulfid wirken im allgemeinen schwächer, wenn man davon absieht, daß das erstere Methylenblau etwas stärker beeinflußt als Thiosinamin; Allylamin (als Acetat) verstärkt besonders die Empfindlichkeit des Erythrosins, das hierdurch etwa 110 mal so empfindlich wird wie im reinen Zustand, während die beschleunigende Wirkung auf Methylenblau schwächer als die des Thiosinamins ausfällt. Von den drei aromatischen Nitroverbindungen zeigt Nitrobenzol die stärkste Wirkung, namentlich auf Erythrosin, Nitrotoluol und Nitrophenol wirken überhaupt nicht. Cyanin verhält sich gegen alle diese Substanzen ziemlich indifferent, höchstens wird man an einen abschwächenden Einfluß des Nitrophenols denken können. Im großen und ganzen bestätigen die Zahlen die früher von mir gefundene Regel, daß unter verwandten Substanzen die beschleunigende Wirkung um so mehr abnimmt, je komplizierter das Molekül zusammengesetzt ist. Im übrigen ist das Beobachtungsmaterial noch zu wenig umfangreich, um schon Schlüsse auf den Zusammenhang zwischen Wirkung und Konstitution ziehen zu können, abgesehen von der bekannten Tatsache, daß in allen diesen Substanzen ungesättigte Gruppen vorhanden sind. Ich möchte übrigens an dieser Stelle darauf aufmerksam machen, daß man sich keineswegs den Einfluß des beschleunigenden Zusatzes so vorzustellen braucht, daß man an eine photochemische Reaktion denkt, an der dieser sich beteiligt. Ich möchte vielmehr daran erinnern, daß bekanntlich der Einfluß ungesättigter Verbindungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls ein beschleunigender ist, wenn diese als Lösungsmittel dienen, wie ja schon die alten Versuche von Menschutkin[1]) bewiesen haben; ebenso zeigte auch dieser schon hierbei, daß in homologen Reihen die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Molekulargewicht abnimmt. Da nun die Konzentration des Zusatzes im Verhältnis zu dem Farbstoff eine große sein muß, mindestens 10 mal so groß als dieser, wenn eine gute Wirkung erzielt werden soll, so liegt hier der Gedanke nahe, alle diese Stoffe überhaupt nur als Lösungsmittel für den Farbstoff anzusehen. Hiermit stimmt auch meine Beobachtung überein, daß eine Veränderung des Zusatzes bei der Belichtung nicht nachweis-

[1]) Zeitschr. physik. Chemie 6. 41. 1890.

bar ist. Man wird also im wesentlichen an kolloidale Beziehungen zwischen Farbstoff und zugesetzter Substanz denken müssen.

Bei der Belichtung der Präparate macht man sehr häufig die Beobachtung, daß dem Ausbleichen eine dunklere Färbung, ein Bräunlichwerden der belichteten Stelle vorausgeht. Um diesen bräunlichen Ton zu entfernen, habe ich die Präparate mit den verschiedensten Lösungen behandelt und mich schließlich überzeugt, daß eine verdünnte Kaliumpermanganatlösung hierzu am besten zu gebrauchen ist. Ich machte dabei die Beobachtung, daß auch Stellen, auf denen die Belichtung einen nur eben erkennbaren Eindruck hinterlassen hat, bei der Behandlung mit Permanganat ausbleichen; es vermag also Permanganat ankopierte Ausbleichbilder fertig zu stellen, zu entwickeln. Der Gedanke der Entwickelbarkeit von Ausbleichbildern ist nicht neu, schon Neuhauss hat ihn im Jahre 1902 ausgesprochen und im letzten Jahre haben etwa zur selben Zeit, als ich diese meine Versuche ausführte, Limmer, Gebhard und Smith aufs neue darauf hingewiesen. Die Ausbleichbilder wirklich entwickelt hat aber meines Wissens bisher[1]) nur Neuhauss, der seine ankopierten Gelatinepräparate mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd fertig gemacht hat. Wasserstoffsuperoxyd wirkt nun auf Kollodionbilder nicht ein, ebenso ist auch eine Reihe anderer Oxydationsmittel, die ich untersucht habe, unwirksam, nur Permanganat fand ich brauchbar, und zwar in Verdünnungen, die 0,02 n. nicht überstiegen, womit freilich nicht behauptet werden soll, daß nicht auch andere Oxydationsmittel dazu geeignet sein werden. Es scheint sehr genau auf die Konzentration der oxydierenden Substanz, auf die Temperatur der Lösung und auf die richtige Belichtungsdauer des Präparates anzukommen. Ich möchte gleich hervorheben, daß es mir keineswegs gelungen ist, unsichtbare Lichteindrücke auszubleichen, vielmehr mußte schon immer ein eben sichtbarer Eindruck vorhanden sein, wenn Permanganat wirken sollte; die Belichtungsdauer, die hierzu nötig war, betrug etwa ein Viertel derjenigen, die eine deutliche Bleichung hervorbrachte, es wurde also immerhin die Empfindlichkeit durch diese Behandlung auf etwa das Vierfache erhöht. In einzelnen Fällen, wenn der Vorgang im Lichte schon weiter vorgeschritten war, genügte auch schon Baden in reinem Wasser, um den Ausbleichprozeß zu vollenden; ähnliches hat ja auch schon Neuhauss beob-

[1]) Wie mir Herr Dr. Limmer brieflich mitteilt, ist es ihm ebenfalls gleichzeitig mit mir gelungen, Ausbleichbilder mit Oxydationsmitteln zu entwickeln.

achtet. Man wird eine recht gute Übereinstimmung zwischen der Entwicklung einer photographischen Platte und der Wirkung des Permanganates auf ankopierte Ausbleichbilder finden können; beides sind offenbar analoge Vorgänge: bei der photographischen Platte, bei der das Licht reduzierend wirkt, wird das latente Bild durch den reduzierenden Entwickler hervorgerufen, hier hat das Licht oxydierend gewirkt und der Oxydationsvorgang wird durch Behandeln mit dem oxydierenden Permanganat zu Ende geführt.

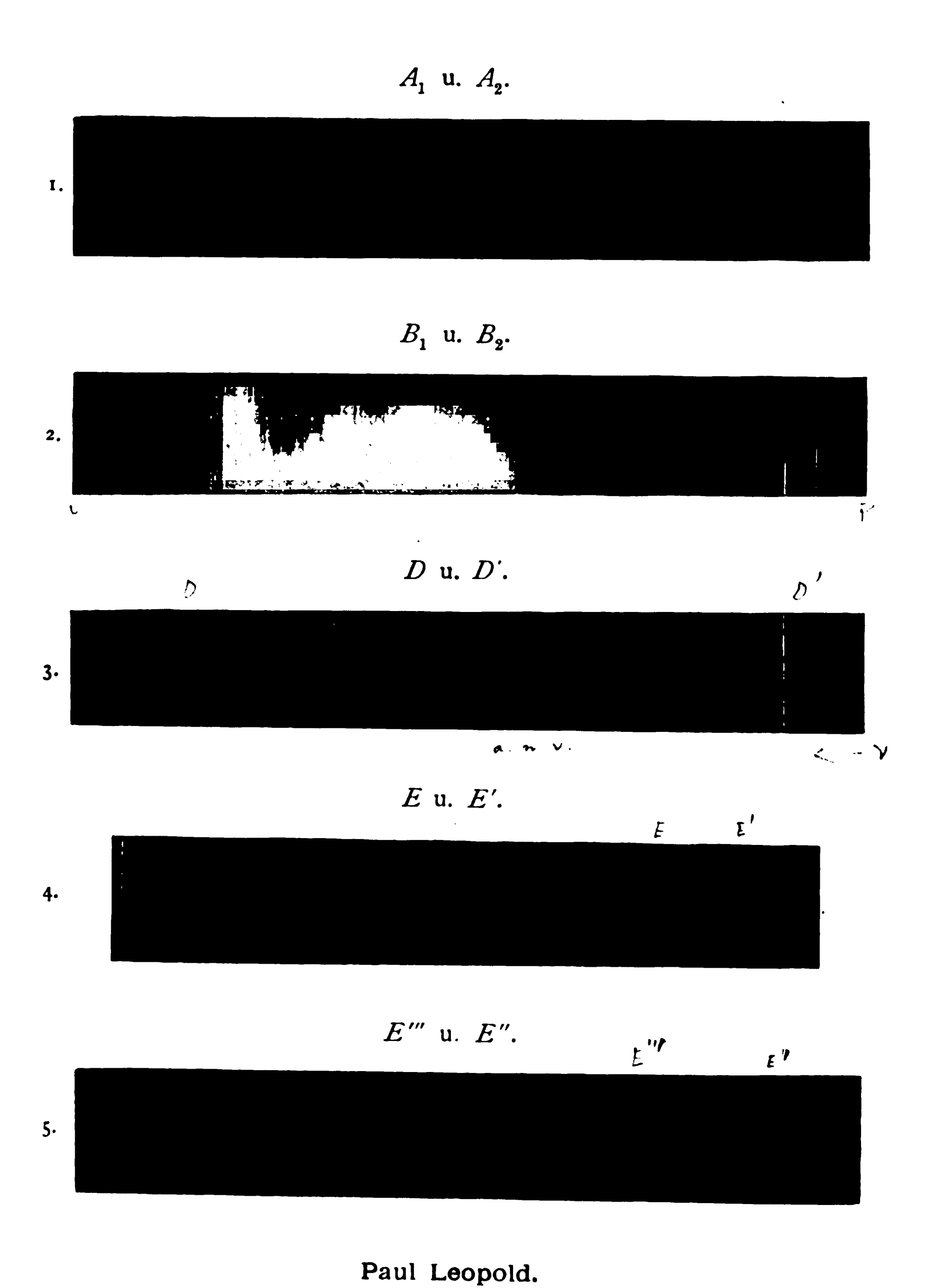
Auch für das Haltbarmachen der Ausbleichbilder bieten meine früheren Versuche einen Fingerzeig. Ich habe dort (l. c.) gefunden, daß z. B. Safrol die Lichtechtheit der Farbstoffe erhöht, und ähnliche Wirkung zeigen auch zahlreiche andere Zusätze. Wenn man nun, statt durch bloßes Auswaschen die beschleunigende Substanz zu entfernen, mit einer solchen, die Lichtempfindlichkeit verringernden Lösung behandelt, so werden die Bilder dadurch lichtechter werden müssen; wenn ich recht berichtet bin, schlägt auch Smith bei seinem neuesten Verfahren einen ähnlichen Weg ein. Ich habe, um diesen Gedanken praktisch auszuprobieren, Erythrosin-Kollodion, das mit Thiosinamin versetzt war, mit einer zweiprozentigen alkoholischen Safrollösung behandelt und nach dem Trocknen aufs neue die Lichtempfindlichkeit bestimmt. Sie betrug dann nur noch 0,8, also etwa so viel wie die des nur mit Safrol versetzten Farbstoffes. Das Präparat vertrug das Tageslicht recht gut und wurde nur durch die unmittelbaren Sonnenstrahlen nach vier- bis fünfstündiger Einwirkung angegriffen.

Für die Herstellung von naturfarbigen Ausbleichbildern scheint mir noch von Wichtigkeit, daß, wie aus den Zahlen hervorgeht, die Zusatzsubstanz auf verschiedene Farbstoffe recht verschieden wirkt. Um für ein Farbstoffgemisch eine gleichmäßige Empfindlichkeit zu erzielen, wird man deshalb wohl am besten keine einheitliche Substanz zusetzen, sondern ebenfalls ein Gemisch von mehreren verwenden, deren Konzentrationsverhältnisse ausprobiert werden müssen. So würde z. B. auf eine Mischung von Methylenblau und Erythrosin ein Zusatz gleich stark einwirken, der aus Thiosinamin und Allylphenylthioharnstoff zu etwa gleichen Teilen besteht.

Rostock, Physikochemisches Laboratorium d. Univ.,
im März 1912.

(Eingegangen am 28. März 1912.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.



Paul Leopold.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XI. Band. 1912. Heft 5.

Das Bandenspektrum des Strontiumfluorids im elektrischen Bogen.

Von

Paul Leopold.

(Fortsetzung aus Heft 4.)

4. Prüfung des Deslandresschen Gesetzes.

Bereits seit einer Reihe von Jahren, Thalén hat damit 1869 begonnen, ist man bemüht, die Gesetzmäßigkeiten der Banden, die sich ja schon dem bloßen Augenschein verraten, in eine mathematische Formel zu bringen. Es sind eine Menge Formeln aufgestellt worden, die alle mehr oder weniger oder besonders für einen Einzelfall paßten. Diejenigen Gesetze und Formeln, die, wie ich glaube, bisher noch am meisten geprüft worden sind an Banden und Bandengruppen, sind die bereits im vorigen Abschnitt angeführten von Deslandres.[1])

Bei meinen Untersuchungen konnte ich nur das sogenannte dritte Deslandressche Gesetz prüfen, das also aussagt, daß die Kanten einer Bandengruppe eine arithmetische Reihe zweiter Ordnung bilden, die der Gleichung gehorcht:

$$\frac{1}{\lambda} = N = A \pm B n^2.$$

Hier bedeutet also A die Schwingungszahl des Kopfes, für den $n = 0$ ist, und $2B$ die Zunahme der Schwingungsdifferenz von Kante zu Kante. Man erhält also die Schwingungszahl einer beliebigen Kante, indem man die ihr zugehörige Ordnungszahl n in obige Gleichung einsetzt. Das positive oder negative Zeichen ist zu nehmen, je nachdem die Gruppe nach Violett oder nach Rot läuft. Nun haben die meisten von mir untersuchten Gruppen keinen sichtbaren Kopf. Man kennt also in obiger Gleichung A, B und n

[1]) H. Deslandres: Loi de répartition des raies et des bandes, commune à plusieurs spectres de bandes. Comp. rend. 104. 972—976. Vgl. Kayser, Spektroskopie II.

nicht. Durch Einführung von drei gemessenen Schwingungszahlen lassen sich diese Größen berechnen. Nun ist doch klar, soll die obige Formel Geltung haben, so muß sich für *n* eine ganze Zahl ergeben; eine gebrochene Ordnungszahl hätte offenbar keinen Sinn. In nachstehender Tabelle habe ich *n* für eine Kante jeder Gruppe berechnet, und zwar für die Kante jedesmal, mit der die Gruppe nach Rot oder Violett abbricht.

Bezeichnung der Gruppen	*n*	Bezeichnung der Gruppen	*n*
G	12,6	D'	36,3
A_1	140,9	E	66,6
A_2	153,5	E'	68,3
B_1	121,9	E''	71,7
B_2	90,5	E'''	70,1
H_1	15,4	F	82,9
H_2	11,6	F'	116,9
H_3	15,6	F''	156,7
H_4	13,1	F'''	109,8
D	32,8		

Man sieht, daß nur bei 6 Gruppen eine ganze Zahl resultiert, wenn man $^1/_{10}$ zuviel oder zuwenig vernachlässigt. Welche Differenzen sich ergeben, wenn man an Stelle der gebrochenen Zahl für *n* die nächstliegende ganze Zahl verwendet, zeigt folgende Tabelle. In ihr habe ich die Kanten der Gruppe *E* berechnet, indem ich für die hellste Kante $n = 67$ gesetzt habe (berechnet 66,6). Zum Vergleich stehen die gemessenen Werte daneben.

n	*N* berechnet	*N* gemessen
67	15352,541	15356,300
66	360,452	364,140
65	368,243	371,790
64	375,916	379,329
63	383,470	386,918
62	390,905	394,314
61	398,221	401,523
60	405,418	408,645
59	412,496	415,641
58	419,455	422,592
57	426,295	429,265
56	433,016	436,03
55	439,618	442,65
54	446,101	449,10
53	452,466	455,11
52	458,711	461,45

Man erkennt, daß sämtliche Werte um eine gewisse Größe abweichen. Dasselbe ist bei den übrigen Gruppen der Fall, zwar werden die Abweichungen kleiner, je mehr sich das Berechnete einer ganzen Zahl nähert. Man kommt also zu dem Resultat, daß das Deslandressche Gesetz in der vorliegenden Form nicht zur Berechnung der Gruppen des SrF_2 zu verwerten ist.

Um der Bestimmung von n aus dem Wege zu gehen, hat Deslandres bereits eine andere Formel angegeben, indem er noch eine Konstante einführte. Er schreibt:

$$N = A \pm B(m + C)^2.$$

Hier haben A und B dieselbe Bedeutung wie in der früheren Formel, C^2 ist der Abstand des hypothetischen Kopfes von der ersten Kante, womit man die Berechnung beginnt. Für diese ist dann $m = 0$ und die weiteren Kanten erhalten die Zahlen 1, 2, 3 usf. Fabry hat in seiner schon erwähnten Arbeit diese Formel noch etwas umgeändert. Er schreibt:

$$N = A \pm (Bm + C)^2.$$

Er bringt also B in die Klammer, hierdurch erhalten B und C eine andere Bedeutung. Mit der ersten Formel, die ich zum Unterschied mit Indizes an den Konstanten bezeichnen will, nämlich:

$$N = A_1 \pm B_1 n^2$$

ergibt sich nun folgende Übereinstimmung. Es ist:

$$A_1 = A; \qquad B_1 = B^2; \qquad n = m + \frac{C}{B},$$

wie sich ohne weiteres ergibt, wenn man in der Fabryschen Formel B ausklammert.

$$N = A \pm B^2 \left(m + \frac{C}{B}\right)^2.$$

Diese Formel stellt also auch eine arithmetische Reihe zweiter Ordnung dar.

Wichtig für die Prüfung dieser Formel ist die Art, wie man die Konstanten berechnet. Fabry gibt in seiner Arbeit nichts Näheres darüber an. Mir scheint, daß er sämtliche Linien zur Be-

rechnung verwandt hat. Sein Zahlenmaterial ist nur in Zehntel einer A.-E. angegeben. Damit stimmen die Berechnungen gut überein. Die Differenz beträgt nur in wenigen Fällen eine Å.-E. oder mehr. Er selbst sagt, daß seine Berechnungen eine Genauigkeit haben, die denen der Messungen gleichkommt. Interessant ist, daß Rösch, der ja ungefähr dieselbe Arbeit wie Fabry machte, zu einem entgegengesetzten Resultat kommt. Er erklärt die Fabrysche Formel und damit das Deslandres sche Gesetz für die Berechnung der Bandengruppen des CaF_2, SrF_2 und BaF_2 für unbrauchbar. Er erhält allerdings auch Differenzen von $^1/_{10}$—8 A.-E. Nun begeht er einen Fehler in der Art und Weise, wie er die Konstanten berechnet hat. Er nimmt nämlich drei Linien, die ziemlich am Anfang jeder Gruppe liegen, so bei A_1, wo 29 Kanten berechnet sind, die Kanten 0, 5 und 7. Dabei müssen sich dann die kleinsten Messungsfehler, die bei diesen Kanten vorhanden sind, durch ein immer stärkeres Abweichen der berechneten Werte bemerkbar machen.

Ich habe auch die Fabrysche Formel geprüft; die berechneten Werte sind in den Tabellen hinter den gemessenen angegeben. In der letzten Spalte stehen die Differenzen zwischen den gemessenen und berechneten Werten. In der ersten Spalte stehen die Ordnungszahlen, die den betreffenden Kanten nach der ursprünglichen Deslandres schen Formel zukommen. In der zweiten Spalte stehen die Nummern der Kanten, wie sie zur Berechnung der Fabryschen Formel gebraucht worden sind. Die Zahlen der ersten Spalten geben die Laufrichtung der Gruppen an; die der zweiten haben damit nichts zu tun.

Zur Berechnung der Konstanten nahm ich immer die Kante, mit der die Gruppe jedesmal abbricht, dann eine Kante in der Mitte und schließlich eine so ziemlich am Ende. Es ist natürlich wesentlich, nur solche Kanten zu nehmen, die möglichst genau gemessen sind; ich nahm daher nur Kanten, die deutlich und scharf waren. Man hat nun den Vorteil, daß die berechneten Werte sich mit den gemessenen in diesen drei Punkten treffen, dazwischen ergeben sich dann Abweichungen, die erkennen lassen, ob die Formel brauchbar ist oder nicht. In der ersten Tafel der Tabellen habe ich die Konstanten der Fabryschen Formel angegeben, dabei C stets positiv. In der letzten Spalte dieser Tafel stehen die Nummern derjenigen Kanten, die zu ihrer Berechnung gebraucht worden sind.

Im allgemeinen ist die Übereinstimmung der Fabryschen Formel mit meinen Messungen eine recht gute. Bei den großen Gruppen A_1 A_2 B_1 B_2 D und D' beträgt die Differenz der gemessenen und berechneten Werte meistens nur einige Hundertstel. Bei kleinen Gruppen ist natürlich die Übereinstimmung noch besser. Allgemein läßt sich sagen, daß die Differenzen zwischen zwei Werten, die der Berechnung zugrunde gelegt sind, in der Regel dasselbe Vorzeichen aufweisen.

Das Resultat ist also folgendes: Die Fabrysche Formel erweist sich zur Berechnung der Bandengruppen des SrF_2 als recht brauchbar. Indessen gibt sie nur gerade das Stück der Gruppe wieder, das zur Berechnung vorliegt. Sie ist also nur eine Interpolationsformel an der betreffenden Stelle. Zur Berechnung des weiteren Verlaufes der Gruppe versagt sie aber, wie sich schon aus den Tabellen zeigt. Am Ende bleiben nämlich die berechneten Werte bedeutend hinter den gemessenen zurück, d. h. die Abstände werden am Schluß rascher enger, als wie die Formel angibt. Die Fabrysche Formel kann somit nicht als der eigentliche Ausdruck des Deslandresschen Gesetzes betrachtet werden, d. h. die Übereinstimmung der nach der Formel berechneten Werte mit den gemessenen gibt keine Garantie für die Richtigkeit des Deslandresschen Gesetzes. Dieses verlangt doch, daß die Kanten der ganzen Gruppe, vom Kopf angefangen, eigentlich usque ad infinitum durch eine arithmetische Reihe zweiter Ordnung darstellbar sind, während die Fabrysche Formel ziemliche Übereinstimmung nur für ein verhältnismäßig kurzes Stück bietet.

Die Verhältnisse bei den Banden sind eben nicht so einfach, sondern so kompliziert, daß es überhaupt sehr schwer, wenn nicht unmöglich sein wird, eine in allen Teilen genau passende mathematische Formel zu finden.

Nachtrag.

Als ich diese Arbeit bereits vollendet hatte, erschien von J. M. Eder und E. Valenta der „Atlas typischer Spektren“. In demselben ist das Strontiumfluoridspektrum auch erwähnt und eine Abbildung gegeben, die allerdings mit sehr kleiner Dispersion aufgenommen ist.

5. Tabellen.

Konstanten der Fabryschen Formel.

Bezeichnung der Gruppen	A	B	C	Nummer der Kanten zur Berechnung		
G	21349,410	— 0,3579009	4,5210614	0	2	
A_1	18592,093	0,20417714	28,744034	0	9	19
A_2	18687,123	0,19783327	30,380520	0	9	19
B_1	17842,543	0,1864652	22,747321	0	4	7
B_2	17663,957	0,20989085	19,00901	0	8	20
H_1	16610,131	— 0,43741669	6,7349967	0	1	3
H_2	16559,987	— 0,498999	5,7705526	0	2	4
H_3	16534,640	— 0,4297932	6,7043871	0	3	6
H_4	16483,023	— 0,52321126	6,8638623	0	2	4
D	15915,150	— 0,23052679	7,5715259	0	12	
D'	15637,380	— 0,21059176	7,6458491	0	13	
E	15619,542	— 0,24342462	16,224735	0	5	9
E'	15596,008	— 0,24341324	16,62502	0	2	4
E''	15307,389	— 0,23428377	16,802984	0	3	6
E'''	15343,507	— 0,23278850	16,325875	0	5	12
F	15349,987	— 0,27335371	22,6878208	0	5	9
F'	15567,400	— 0,22730303	26,5834551	0	3	6
F''	15480,651	— 0,19372599	30,3753452	0	8	14
F'''	15211,469	— 0,23280123	25,5632507	0	8	14

Gruppe G.

n	m	Leopold λ	$\frac{1}{\lambda}$ gemessen	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	Differenz berechn. — gem.
0		4683,97	21349,41	21349,41	0,00
8	5	85,30	343,35	341,95	— 1,40
9	4	85,93	340,48	339,87	— 0,61
10	3	86,51	337,84	337,53	— 0,31
11	2	87,15	334,93	334,93	0,00
12	1	87,77	332,10	332,08	— 0,02
13	0	88,46	328,97	328,97	0,00

Gruppe A_1.

n	m	Fabry λ	Rösch λ	Leopold λ	$\frac{1}{\lambda}$ gemessen	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	Differenz ber. — gem.
		5621,63		5621,266	17789,587		
		25,61		25,583	775,935		
141	0	29,54	5629,365	29,316	764,148	17764,148	0,000
142	1	33,13	33,043	33,086	752,259	752,356	+ 0,097
143	2	37,03	36,790	36,777	740,634	740,481	— 0,153
144	3	40,53	40,606	40,600	728,610	728,523	— 0,087
145	4	44,45	44,459	44,429	716,584	716,481	— 0,103

Gruppe A_1. (Fortsetzung.)

n	m	Fabry λ	Rösch λ	Leopold λ	$\frac{1}{\lambda}$ gemessen	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	Differenz ber. − gem.
146	5	5648,40	5648,317	5648,283	17704,495	17704,356	− 0,139
147	6	52,24	52,243	52,176	692,301	692,147	− 0,154
148	7	56,20	56,177	56,119	679,967	679,855	− 0,112
149	8	60,17	60,114	60,105	667,517	667,480	− 0,037
150	9	63,96	64,122	64,111	655,021	655,021	0,000
151	10	68,26	68,168	68,133	642,494	642,479	− 0,015
152	11	72,35	72,251	72,228	629,757	629,854	+ 0,097
153	12	76,18	76,373	76,325	617,032	617,145	+ 0,113
154	13	80,44	80,469	80,469	604,180	604,353	+ 0,173
155	14	84,67	84,667	84,649	591,236	591,477	+ 0,241
156	15	88,81	88,838	88,788	578,437	578,518	+ 0,081
157	16	93,09	93,049	93,023	565,360	565,476	+ 0,116
158	17	97,56	97,331	97,308	552,149	552,350	+ 0,201
159	18	5701,46	5701,684	5701,692	538,653	539,141	+ 0,488
160	19	05,89	05,848	05,858	525,848	525,848	0,000
161	20	10,12	10,280	10,29	512,23	512,47	+ 0.24
162	21	14,30	14,424	14,79	498,46	499,01	+ 0,55
163	22	18,91	19,000	18,97	485,67	485,47	− 0,20
164	23	23,30	23,517	23,53	471,74	471,84	+ 0,10
165	24	27,59	27,845	27,87	458,50	458,14	− 0,36
166	25		32,377	32,53	444,30	444,34	+ 0,04
167	26		36,849	36,83	431,23	430,47	− 0,76
168	27		41,395	41,42	417,29	416,51	− 0,78
169	28		45,915	45,96	403,53	402,46	− 1,07
170	29			50,57	389,58	388,34	− 1,24

Gruppe A_2.

n	m	Fabry λ	Rösch λ	Leopold λ	$\frac{1}{\lambda}$ gemessen	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	Differenz ber. − gem.
				5621,818	17787,840		
		5625,61		26,031	774,520		
154	0	—	5629,365	29,316	764,147	17764,147	0,000
155	1	—	33,138	33,086	752,259	752,087	− 0,172
156	2	—	37,013	36,965	740,042	739,949	− 0,093
157	3	—	40,924	40,880	727,730	727,733	+ 0,003
158	4	—	44,808	44,767	715,523	715,439	− 0,084
159	5	48,82	48,731	48,675	703,266	703,066	− 0,200
160	6	52,82	52,723	52,683	690,714	690,615	− 0,099
161	7	56,81	56,720	56,692	678,176	678,085	− 0,091
162	8	60,98	60,756	60,746	665,516	665,478	− 0,038
163	9	65,08	64,828	64,826	652,792	652,792	0,000
164	10	69,03	68,939	68,918	640,050	640,028	− 0,022
165	11	73,79	73,056	73,031	627,261	627,185	− 0,076
166	12	77,69	77,243	77,194	614,335	614,265	− 0,070
167	13	81,47	81,404	81,399	601,298	601,266	− 0,032
168	14	86,25	85,604	85,595	588,308	588,188	− 0,120
169	15	90,16	89,874	89,843	575,177	575,033	− 0,144
170	16	94,90	94,184	94,185	561,775	561,799	+ 0,024
171	17	99,09	98,500	98,463	548,591	548,487	− 0,104
172	18	5703,25	5702,855	5702,808	535,221	535,096	− 0,125
173	19	07,13	07,249	07,232	521,628	521,628	0,000
174	20	11,79	11,716	11,71	507,89	508,08	+ 0,19
175	21	15,84	16,058	16,07	494,54	494,45	− 0,09
176	22	20,36	20,538	20,57	480,78	480,75	− 0,03

Gruppe A_2. (Fortsetzung.)

n	m	Fabry λ	Rösch λ	Leopold λ	$\frac{1}{\lambda}$ gemessen	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	Differenz ber. — gem.
177	23	5725,17	5724,993	5725,04	17467,13	17466,97	— 0,16
178	24	29,40	29,487	29,56	453,35	453,11	— 0,24
179	25		34,021	34,03	439,74	439,17	— 0,57
180	26		38,628	38,62	425,79	425,15	— 0,64
181	27		—	43,14	412,08	411,06	— 1,02
182	28		47,765	47,73	398,17	396,89	— 1,28
183	29		52,427	52,57	383,53	382,64	— 0,89

Gruppe B_1.

n	m	Fabry λ	Rösch λ	Leopold λ	$\frac{1}{\lambda}$ gemessen	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	Differenz ber. — gem.
122	0	5771,87	5771,939	5771,971	17325,104	17325,104	0,000
123	1	74,83	74,772	74,822	316,551	316,586	+ 0,025
124	2	77,64	77,774	77,667	308,024	307,998	— 0,026
125	3	80,71		80,576	299,314	299,341	+ 0,027
126	4	83,72		83,484	290,615	290,615	0,000
127	5	86,43		86,449	281,756	281,819	+ 0,063
128	6			89,389	272,979	272,953	— 0,026
129	7			92,394	264,018	264,018	0,000
130	8			95,459	254,888	255,013	+ 0,125
131	9			98,511	245,806	245,939	+ 0,133

Gruppe B_2.

n	m	Fabry λ	Rösch λ	Leopold λ	$\frac{1}{\lambda}$ gemessen	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	Differenz ber. — gem.
91	0	5779,51	5779,445	5779,473	17302,615	17302,615	0,000
92	1	82,25	82,152	82,169	294,548	294,591	+ 0,043
93	2	84,96	84,828	84,874	286,461	286,479	+ 0,018
94	3	87,84	87,574	87,618	278,265	278,279	+ 0,014
95	4	90,42	90,355	90,384	270,011	269,991	— 0,020
96	5	93,41	93,140	93,183	261,667	261,615	— 0,052
97	6	96,13	95,994	96,020	253,218	253,151	— 0,067
98	7	98,99	98,881	98,905	244,635	244,598	— 0,037
99	8	5801,92	5801,778	5801,824	235,959	235,959	0,000
100	9	04,74	04,709	04,752	227,265	227,229	— 0,036
101	10	07,88	—	07,732	218,425	218,413	— 0,012
102	11	09,85	—	10,717	209,580	209,508	— 0,072
103	12		13,686	13,735	200,646	200,515	— 0,131
104	13		16,763	16,780	191,642	191,434	— 0,208
105	14		19,946	19,980	182,190	182,265	+ 0,075
106	15		22,996	23,040	173,160	173,008	— 0,152
107	16		26,253	26,276	163,622	163,663	+ 0,041
108	17		29,378	29,407	154,404	154,229	— 0,175
109	18		32,744	32,769	144,516	144,708	— 0,192
110	19		35,944	35,994	135,042	135,098	+ 0,056
111	20		39,250	39,279	125,402	125,402	0,000
112	21			42,617	115,618	115,614	— 0,004
113	22			46,018	105,661	105,740	+ 0,079
114	23			49,423	095,703	095,778	+ 0,075
115	24			52,971	085,341	085,728	+ 0,387
116	25			56,255	075,759	075,590	— 0,169
117	26			59,542	066,180	065,363	— 0,817

Gruppe H_1.

n	m	Leopold λ	$\frac{1}{\lambda}$ gemessen	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	Differenz berechn. — gem.
10	5	6027,831	16589,715	16589,447	— 0,268
11	4	29,451	585,257	585,277	+ 0,020
12	3	31,099	580,726	580,726	0,000
13	2	32,934	575,682	575,790	— 0,108
14	1	34,831	570,472	570,472	0,000
15	0	36,908	564,771	564,771	0,000

Gruppe H_2.

n	m	Leopold λ	$\frac{1}{\lambda}$ gemessen	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	Differenz berechn. — gem.
7	5	6042,36	16549,82	16549,26	— 0,56
8	4	43,85	545,74	545,74	0,00
9	3	45,10	542,32	541,72	— 0,60
10	2	46,97	537,21	537,21	0,00
11	1	48,78	532,26	532,20	— 0,06
12	0	50,819	526,688	526,688	0,00

Gruppe H_3.

n	m	Leopold λ	$\frac{1}{\lambda}$ gemessen	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	Differenz berechn. — gem.
8	8	6051,79	16524,04	16523,97	— 0,07
9	7	52,97	520,82	520,98	+ 0,16
10	6	54,14	517,62	517,62	0,00
11	5	55,457	514,030	513,888	— 0,142
12	4	57,026	509,752	509,788	+ 0,036
13	3	58,653	505,318	505,318	0,000
14	2	60,431	500,476	500,478	+ 0,002
15	1	62,344	495,269	495,270	+ 0,001
16	0	64,395	489,691	489,691	0,000

Gruppe H_4.

n	m	Leopold λ	$\frac{1}{\lambda}$ gemessen	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	Differenz berechn. — gem.
9	4	6075,24	16460,26	16460,26	0,00
10	3	76,98	455,54	454,99	— 0,55
11	2	79,33	449,18	449,18	0,00
12	1	81,51	443,28	442,82	— 0,46
13	0	84,24	435,91	435,91	0,00

Gruppe D.

n	m	Fabry λ	Leopold λ	$\frac{1}{\lambda}$ gemessen	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	Differenz ber. — gem.
0			6283,32	15915,15	15915,15	0,00
			—	—	—	—
			—	—	—	—
10	23		85,02	910,85	910,00	— 0,85
11	22		85,51	909,61	908,90	— 0,71
12	21		85,97	908,44	907,70	— 0,74
13	20		86,52	907,05	906,38	— 0,67
14	19		87,14	905,48	904,96	— 0,52
15	18		87,75	903,94	903,44	— 0,50

Gruppe *D*. (Fortsetzung.)

n	m	Fabry λ	Leopold λ	$\frac{1}{\lambda}$ gemessen	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	Differenz ber. — gem.
16	17		6288,44	15902,20	15901,81	— 0,39
17	16		89,16	900,37	900,07	— 0,30
18	15		89,91	898,48	898,23	— 0,25
19	14		90,71	896,46	896,28	— 0,18
20	13		91,56	894,31	894,22	— 0,09
21	12		92,45	892,06	892,06	0,00
22	11		93,37	889,74	889,79	+ 0,05
23	10		94,33	887,31	887,42	+ 0,11
24	9		95,37	884,69	884,94	+ 0,25
25	8	6296,26	96,40	882,09	882,35	+ 0,26
26	7	97,49	97,49	879,34	879,65	+ 0,31
27	6	98,56	98,59	876,57	876,85	+ 0,28
28	5	99,71	99,76	873,62	873,95	+ 0,33
29	4	6300,83	6300,935	870,660	870,935	+ 0,275
30	3	02,10	02,174	867,540	867,816	+ 0,276
31	2	03,41	03,431	864,376	864,591	+ 0,215
32	1	05,44	04,721	861,130	861,260	+ 0,130
33	0	06,11	06,032	857,832	857,832	0,000

Gruppe *D'*.

n	m	Fabry λ	Dufour λ	Leopold λ	$\frac{1}{\lambda}$ gemessen	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	Differenz ber. — gem.
0				6394,933	15637,380	15637,380	0,000
				—	—	—	—
				—	—	—	—
12	24			97,406	631,335	630,663	— 0,672
13	23			97,901	630,126	629,527	— 0,599
14	22			98,412	628,877	628,303	— 0,574
15	21			99,002	627,436	626,990	— 0,446
16	20			99,571	626,047	625,588	— 0,459
17	19			6400,241	624,411	624,097	— 0,314
18	18			00,896	622,812	622,517	— 0,295
19	17			01,631	621,019	620,849	— 0,170
20	16			02,349	619,267	619,093	— 0,174
21	15			03,165	617,276	617,247	— 0,029
22	14			03,964	615,328	615,313	— 0,015
23	13			04,800	613,290	613,290	0,000
24	12			05,713	611,064	611,178	+ 0,114
25	11			06,662	608,752	608,978	+ 0,226
26	10			07,616	606,511	606,689	+ 0,178
27	9			—	—	604,311	—
28	8		6409,57	09,623	601,541	601,845	+ 0,304
29	7		10,65	10,672	598,988	599,290	+ 0,302
30	6		11,73	11,745	596,378	596,646	+ 0,268
31	5		12,84	12,881	593,615	593,914	+ 0,399
32	4		14,07	14,026	590,831	591,093	+ 0,262
33	3		15,23	15,230	587,905	588,183	+ 0,278
34	2	6417,16	16,46	16,444	584,956	585,184	+ 0,228
35	1	18,11	17,64	17,687	581,937	582,097	+ 0,160
36	0	19,43	18,82	18,927	578,921	578,921	0,000

Gruppe *E*.

n	m	Fabry λ	Dufour λ	Leopold λ	$\frac{1}{\lambda}$ gemessen	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	Differenz ber. — gem.
52	15			6467,70	15461,45	15461,45	0,00
53	14			70,35	455,11	455,27	+ 0,16
54	13			72,87	449,10	448,97	— 0,13
55	12			75,57	442,65	442,55	— 0,10
56	11			78,35	436,03	436,02	— 0,01
57	10			81,190	429,265	429,364	+ 0,099
58	9		6483,96	83,994	422,592	422,592	0,000
59	8		86,84	86,918	415,641	415,700	+ 0,059
60	7		89,71	89,863	408,645	408,689	+ 0,044
61	6		92,75	92,864	401,523	401,561	+ 0,038
62	5		95,85	95,905	394,314	394,314	0,000
63	4	6498,61	98,95	99,027	386,918	386,948	+ 0,030
64	3	6502,38	6502,08	6502,234	379,329	379,464	+ 0,135
65	2	05,72	05,27	05,423	371,790	371,779	— 0,011
66	1	09,11	08,52	08,676	364,107	364,140	+ 0,033
67	0	12,20	11,84	11,985	356,300	356,300	0,000
				Gruppe *E′*.			
61	7			6504,71	15373,48	15373,37	— 0,11
62	6			07,87	366,01	366,04	+ 0,03
63	5		6510,79	11,01	358,60	358,60	0,00
64	4	6513,98	14,02	14,215	351,043	351,043	0,000
65	3	17,76	17,31	17,477	343,360	343,364	+ 0,004
66	2	21,04	20,63	20,789	335,567	335,567	0,000
67	1	24,31	24,00	24,158	327,648	327,651	+ 0,003
68	0	27,85	27,39	27,578	319,617	319,617	0,000
				Gruppe *E″*.			
66	6			6635,562	15070,313	15070,313	0,000
67	5			38,763	063,047	063,043	— 0,004
68	4	6641,87		42,015	055,672	055,664	— 0,008
69	3	45,18	6644,96	45,324	048,175	048,175	0,000
70	2	48,76	48,39	48,690	04[illegible],557	040,576	+ 0,019
71	1	52,30	51,85	52,091	032,867	032,867	0,000
72	0	55,84	55,40	55,552	025,049	025,049	0,000
				Gruppe *E‴*.			
55	15			6588,199	15178,655	15178,794	+ 0,139
56	14			90,735	172,814	172,765	— 0,049
57	13			93,359	166,776	166,627	— 0,149
58	12			96,140	160,381	160,381	0,000
59	11			99,205	153,340	154,026	+ 0,686
60	10			6601,526	148,012	147,563	— 0,449
61	9			04,602	140,957	140,992	+ 0,035
62	8			07,492	134,335	134,312	— 0,023
63	7		6610,18	10,488	127,470	127,524	+ 0,054
64	6	6613,31	13,21	13,534	120,508	120,628	+ 0,120
65	5	15,93	16,35	16,547	113,623	113,623	0,000
66	4	19,57	19,39	19,694	106,438	106,510	+ 0,072
67	3	22,86	22,59	22,842	099,257	099,288	+ 0,031
68	2	25,93	25,86	26,054	091,938	091,958	+ 0,020
69	1	29,23	29,09	29,324	084,494	084,520	+ 0,026
70	0	32,61	32,43	32,631	076,973	076,973	0,000

Gruppe *F*.

n	*m*	Leopold λ	$\frac{1}{\lambda}$ gemessen	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	Differenz berechn. − gem.
72	11	6683,18	14962,94	14962,65	− 0,29
73	10	88,04	952,06	951,81	− 0,25
74	9	93,07	940,83	940,83	0,00
75	8	98,11	929,58	929,69	+ 0,11
76	7	6703,16	918,34	918,41	+ 0,07
77	6	08,30	906,91	906,98	+ 0,07
78	5	13,48	895,40	895,40	0,00
79	4	18,79	883,63	883,67	+ 0,04
80	3	24,16	871,75	871,79	+ 0,04
81	2	29,61	859,70	859,76	+ 0,06
82	1	35,16	847,46	847,58	+ 0,12
83	0	40,70	835,25	835,25	0,00

Gruppe *F'*.

n	*m*	Leopold λ	$\frac{1}{\lambda}$ gemessen	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	Differenz berechn. − gem.
109	8	6687,13	14954,10	14954,09	− 0,01
110	7	92,16	942,86	942,78	− 0,08
111	6	97,31	931,37	931,37	0,00
112	5	6702,51	919,78	919,85	+ 0,07
113	4	07,76	908,11	908,23	+ 0,12
114	3	12,98	896,51	896,51	0,00
115	2	18,37	884,56	884,68	+ 0,12
116	1	23,80	872,54	872,75	+ 0,21
117	0	29,15	860,72	860,72	0,00

Gruppe *F''*.

n	*m*	Leopold λ	$\frac{1}{\lambda}$ gemessen	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	Differenz ber. − gem.	Bemerkungen
138	19	6772,93	14764,66	14768,05	+ 3,39	
139	18	77,36	755,01	757,67	+ 2,66	
140	17	82,24	744,39	747,21	+ 2,82	wahrscheinl. zusammenfallend mit Linie 6791,02
141	16	86,44	735,27	736,68	+ 1,41	
142	15	—	—	726,08	—	
143	14	95,60	715,40	715,40	0,00	
144	13	6800,85	704,04	704,64	+ 0,60	
145	12	05,88	693,18	693,81	+ 0,63	
146	11	10,86	682,43	682,90	+ 0,47	
147	10	16,09	671,17	671,92	− 0,75	
148	9	20,87	660,89	660,87	− 0,02	
149	8	26,06	649,74	649,74	0,00	
150	7	31,17	638,78	638,53	− 0,25	
151	6	36,48	627,41	627,25	− 0,16	
152	5	41,88	615,87	615,89	+ 0,02	
153	4	47,27	604,36	604,47	+ 0,11	
154	3	52,81	592,55	592,96	+ 0,41	
155	2	57,89	581,74	581,38	− 0,36	
156	1	63,39	570,06	569,72	− 0,34	
157	0	69,08	557,99	557,99	0,00	

Gruppe F'''.

n	m	Leopold λ	$\frac{1}{\lambda}$ gemessen	$\frac{1}{\lambda}$ berechnet	Differenz ber. — gem.	Bemerkungen
91	19	6773,33	14763,79	14764,56	+ 0,77	
92	18	77,82	754,01	754,67	+ 0,66	
93	17	82,24	744,39	744,67	+ 0,28	
94	16	86,44	735,27	735,55	+ 0,28	wahrscheinl. zusammen-fallend mit Linie 6791,02
95	15	—	—	724,33	—	
96	14	96,25	714,00	714,00	0,00	
97	13	6800,85	704,04	703,56	— 0,48	
98	12	06,30	692,27	693,01	+ 0,74	
99	11	11,43	681,20	682,35	+ 1,15	
100	10	16,09	671,17	671,59	+ 0,42	
101	9	20,87	660,89	660,72	— 0,17	
102	8	26,06	649,74	649,74	0,00	
103	7	31,17	638,78	638,65	— 0,13	
104	6	36,48	627,41	627,35	— 0,06	
105	5	41,88	615,87	616,14	+ 0,27	
106	4	47,27	604,36	604,73	+ 0,37	
107	3	52,81	592,55	593,20	+ 0,65	
108	2	58,37	580,72	581,57	+ 0,85	
109	1	63,39	570,06	569,84	— 0,22	
110	0	69,08	557,99	557,99	0,00	

Zum Schlusse bleibt mir noch die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Prof. Dr. H. Kayser, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die Liebenswürdigkeit und das Interesse, womit er stets meinen Arbeiten gefolgt ist.

Auch Herrn Dr. Grebe sage ich für manchen Ratschlag meinen herzlichen Dank.

Literatur.

H. Kayser. Handbuch der Spektroskopie I. u. II. Bd.

C. H. Fabry, On the spectra of the alcaline-earth fluorides in the electric arc. Astrophys. Journ. **21**. 356—370. 1905.

Rösch, Untersuchungen über die Struktur der Banden im Spektrum der Effektkohlen sowie des Bariumfluorids. Inaug.-Diss., Bonn 1906.

A. Dufour, Modifications normales et anormales sous l'influence d'un champ magnétique de certaines bandes des spectres d'émission de molécules de divers corps à l'état gazeux. Le Radium, Journal de Physique, Paris 1908.

W. J. Humphreys, Reversal of bands. Astrophys. Journ. **22**. 220. 1905.

Ch. M. Olmsted, Die Bandenspektra nahe verwandter Verbindungen. Inaug.-Diss., Bonn 1905.

H. A. Rowland, Preliminary table of solar-spectrum wave-lengths. Chicago 1896.

Über die Fluoreszenz der Platindoppelsalze.

Von

Johannes Beuel.

(Auszug aus der Dissertation.)

Mit 1 Figur.

Die Spektroskopie hat sich in neuerer Zeit die Aufgabe gestellt, nach Gesetzmäßigkeiten innerhalb der Spektralerscheinungen zu forschen, die Aufschluß geben können über die molekularen Verhältnisse der Körper. Hier sind es vor allem die Emissionserscheinungen des Lichts, deren Studium zur Erreichung des genannten Zieles herbeizuziehen ist. Auch die Erscheinungen der Phosphoreszenz und Fluoreszenz können in gleichem Sinne zum Gegenstande spektroskopischer Untersuchungen gemacht werden.

Als Phosphoreszenz definiert man gewöhnlich diejenigen Vorgänge, bei denen nach Aufhören der Erregung mit einer Erregerquelle, noch ein Nachleuchten von endlicher Dauer sichtbar ist, während der Begriff Fluoreszenz alle die Fälle einschließt, bei denen das Ende der Erregung mit dem der Emission zusammenfällt. Beide Phänomene sind offenbar nahe miteinander verwandt, keinesfalls aber identisch. Eine scharfe Grenze zwischen beiden Erscheinungen läßt sich freilich nicht ziehen. Es ist leicht ersichtlich, daß die für die Phosphoreszenz gemachte Forderung eines Nachleuchtens von endlicher Dauer keine scharfe Trennung von der Fluoreszenz zuläßt, da man von der Leistungsfähigkeit des benutzten Apparates, sowie von der mehr oder weniger großen Geschicklichkeit des Beobachters abhängig ist.

Der Umstand, daß Flüssigkeiten nicht phosphoreszieren, hat dazu geführt, daß man eine Zeitlang mit Hilfe des Aggregatzustandes einen grundsätzlichen Unterschied zwischen beiden Vorgängen herbeizuführen versuchte. E. Wiedemann aber hat gezeigt, daß immer dann, wenn fluoreszierende Flüssigkeiten durch Gelatine festgemacht, oder durch Temperaturerniedrigung in den festen Zustand übergeführt werden, ein kontinuierlicher Übergang der Fluoreszenz in Phosphoreszenz zu beobachten ist.

In neuerer Zeit ist es auf Grund eingehender Untersuchungen über die sogenannten festen Lösungen gelungen, zu zeigen, daß Phosphoreszenz immer dann auftritt, wenn die Substanz bestimmte Verunreinigungen enthält.

Die Zahl der bereits hinsichtlich ihrer Leuchtfähigkeit untersuchten Körper ist außerordentlich groß. Vor allem sind es organische Substanzen, die prachtvolle Lumineszenz zeigen und die sich wegen der Helligkeit des emittierten Lichtes namentlich auch zu experimentellen Untersuchungen eignen. Des weiteren sind es zahlreiche in der Natur vorkommende Mineralien, die zum Leuchten gebracht werden können; an ihnen ist auch zuerst diese Erscheinung beobachtet worden. Ferner zeigen verschiedene künstliche Kristallsalze solche Leuchterscheinungen, so besonders die Platindoppelsalze.

Es ist bekannt, daß das Aufleuchten des Bariumplatincyanürs zur Entdeckung der Röntgenstrahlen geführt hat, und daß zur Sichtbarmachung des unsichtbaren Strahlengebietes eines Spektrums Schirme verwandt werden, die mit einer Lösung des oben genannten oder eines anderen Platindoppelsalzes präpariert sind.

Die ersten Beobachtungen der Lumineszenzerscheinungen bei diesen Salzen haben D. Brewster, G. G. Stokes und R. Boettger gemacht. Eingehendere Besprechungen einzelner Salze finden sich in den Arbeiten von J. Grailich und E. B. Greiß. Die erste spektrale Zerlegung erfährt das von Platindoppelsalzen emittierte Licht durch E. Becquerel. Er erkennt ausgesprochene diskontinuierliche Leuchtspektra, mit einem oder mehreren Maxima, je nach der Art der Substanzen. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiete sind von E. Wiedemann und E. Hagenbach vorgenommen worden; letzterer macht Angaben über die Lage der Maxima einzelner Banden. Schließlich seien hier noch die Arbeiten von E. Goldstein und J. Dewar genannt.

Allgemein möge bezüglich der angegebenen Arbeiten bemerkt werden, daß die älteren Forscher sich darauf beschränken, die Leuchtfähigkeit der Platindoppelcyanüre zu konstatieren, oder nur die Farbe des emittierten Lichtes anzugeben. Die spektralen Untersuchungen E. Becquerels und E. Hagenbachs beziehen sich auf wenige Salze, und die Angaben können bei der Art der Versuchsanordnung und Beobachtung keinen Anspruch auf große Richtigkeit machen. Einzelheiten hierüber finden sich an einer anderen Stelle dieser Arbeit.

Die notwendige Bedingung zur Erreichung jeglicher Lumineszenz

ist eine geeignete Erregerquelle. Für das Gebiet der Photolumineszenz handelt es sich um die Lichtquelle. Als solche wird, zumal von den älteren Beobachtern das Sonnenlicht benutzt, dessen Lichtstärke in den meisten Fällen hinreichend ist. Es leuchtet ein, daß die Wichtigkeit der Strahlungsquelle, wie die der Erregerquelle überhaupt, zu eingehenden Untersuchungen führen mußte. Aus diesen ergab sich die Erkenntnis, daß besonders die kurzwelligen Strahlen zur Erregung von Photolumineszenz geeignet sind. Im Jahre 1803, also zu einer Zeit, als das Studium der Phosphoreszenz und Fluoreszenz noch in seinem Anfangsstadium war, wird von Engelfield die Vermutung ausgesprochen, daß kurzwelliges Licht als Erregerquelle besonders geeignet sei. Es schließen sich an Versuche von Ritter, E. Becquerel und G. G. Stokes, die diese Vermutung als Tatsache aussprechen. Die genannten Forscher gehen darauf aus, möglichst nur kurzwelliges Licht, unter Ausschluß der langwelligen Strahlen, die man als die Leuchtfähigkeit schwächend erkannt hat, zur Erregung wirken zu lassen. Zu diesem Zwecke wird das Sonnenlicht oder die künstliche Lichtquelle spektral zerlegt und die zu prüfende Substanz mit dem kurzwelligen Teile des Spektrums bestrahlt.

Bei der Benutzung des elektrischen Bogenlichtes als Erreger stellt G. G. Stokes eine größere Wirkung fest, als sie das Sonnenlicht zu leisten vermag, die er mit Recht dem großen Gehalt an kurzwelligen Strahlen zuschreibt. Die Wirksamkeit der elektrischen Bogenlampe wird noch erhöht, wenn statt der Kohlen, Stäbe aus Eisen, Zink und Aluminium verwendet werden. Sehr gute Dienste leistet auch die Quarzlampe von Heraeus, die mit Quecksilber gefüllt ist.

Offenbar wird die Fähigkeit derartiger Lichtquellen eine Leuchtwirkung hervorzurufen, ganz bedeutend gesteigert, wenn durch absorbierende Medien die nachteilige Wirkung der langwelligen Strahlen heruntergedrückt oder beseitigt werden kann. G. G. Stokes, Lisko und E. Hagenbach haben Versuche mit Lichtfiltern angestellt, zunächst um überhaupt homogenes Licht zu erhalten. In neuerer Zeit hat J. Hartmann brauchbare Filter konstruiert, die nur für kürzere Wellenlängen durchlässig sind. Er verwendet die Farbstoffe Methylviolett und Nitrosodimethylanilin. Auf die Verwendbarkeit des letzten Farbstoffes als absorbierendes Medium für langwelliges Licht macht zuerst R. W. Wood aufmerksam. Es ergibt sich nach ihm eine Durchlässigkeit im kurzwelligen Gebiet nur für das Intervall von λ 280 $\mu\mu$ bis λ 400 $\mu\mu$.

Die Firma C. Zeiß in Jena hat neuerdings ein Filter konstruiert, das auch die von den bisher genannten Kombinationen durchgelassenen langwelligen Strahlen absorbiert, und zwar kommt bei diesem Filter Jenaer Blau-Uviol-Glas zur Verwendung. Letzteres hat andererseits auch die Eigenschaft, für die ultravioletten Strahlen in höherem Grade durchlässig zu sein, als alle anderen in Betracht kommenden Glassorten. Ein geringer Teil des äußersten Rot wird noch durchgelassen; zu dessen Absorption verwendet man eine 5 mm dicke Schicht von Kupfersulfatlösung. Auf die Durchlässigkeit des kurzwelligen Lichtes hat diese Komponente keinen störenden Einfluß. Im Gebrauche sind zweiteilige Küvetten aus Blau-Uviol-Glas, die zur getrennten Aufnahme des Nitrosodimethylanilins und des Kupfersulfats in wässeriger Lösung bestimmt sind. Praktischer sind einteilige Küvetten, bei denen nur das Kupfersulfat in Lösung verwandt wird; der Farbstoff ist mit Gelatine zwischen zwei Uviol-Glasplatten präpariert.

H. Lehmann hat mit diesem Filter hervorragende Resultate erzielt, und E. Goldstein hat kürzlich eine Arbeit veröffentlicht, in der es ihm gelungen ist, mit Hilfe des Uviol-Glas-Filters eine Reihe neuer Erscheinungen auf dem Gebiete der Phosphoreszenz zu ermitteln.

In andere Bahnen wurde die Forschung nach geeigneten Erregerquellen gelenkt, als man nach Entdeckung der Kathodenstrahlen dazu überging, auch diese zur Hervorrufung von Lichtemissionserscheinungen zu benutzen. Veranlassung hierzu war die Beobachtung, daß die Glaswände des Kathodenrohres an den von den Strahlen getroffenen Stellen grün fluoreszieren. Diese Fluoreszenz ist bekanntlich stets ein Zeichen für das Vorhandensein von Kathodenstrahlen. Von einer Lumineszenzerregung durch Licht kann in diesem Falle nicht die Rede sein, da die Kathodenstrahlen nicht Energie in Gestalt von Ätherwellen befördern. Man hat deshalb für die so erregten Leuchterscheinungen den Ausdruck Kathodolumineszenz eingeführt.

E. Becquerel hat sich zuerst mit diesen Dingen beschäftigt. Sodann haben W. Crookes und Lecoq eingehende Untersuchungen angestellt über die Leuchtspektra, besonders der seltenen Erden, hervorgerufen durch Kathodenstrahlen. Weitere Arbeiten stammen von E. Goldstein und E. Wiedemann; letzterer gibt zuerst an, daß auch die Platindoppelsalze unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen leuchten.

Alle genannten Forscher haben bei ihren Untersuchungen über die Leuchtspektra der Platindoppelsalze ohne photographische Hilfsmittel gearbeitet.

In der vorliegenden Arbeit habe ich es nun, dank einer gütigen Anregung des Herrn Geheimen Regierungsrats Professor Dr. H. Kayser, unternommen, die Spektra einer größeren Anzahl der genannten Salze zu photographieren und die Wellenlängen der Bandenmaxima genauer zu bestimmen.

Als Versuchsmaterial stand mir eine Reihe von Platindoppelsalzen zur Verfügung, die der Sammlung des Bonner Physikalischen Instituts entnommen waren.

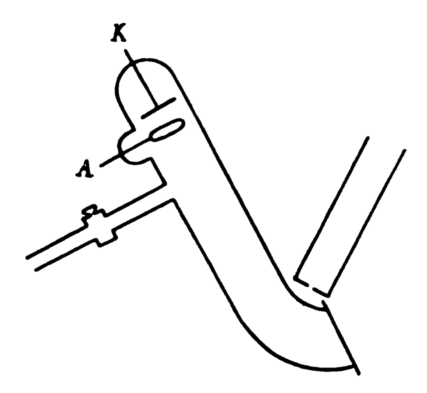
Bestrahlte man diese Salze mit einer intensiven Lichtquelle, etwa mit einer Bogenlampe, so leuchteten sie in den verschiedensten Farben. Dieser Umstand berechtigte zu der Vermutung, daß man ganz verschiedenartige Spektren erhalten werde, etwa in der Weise, daß je nach der Farbe des emittierten Lichtes, Banden von kürzerer oder größerer Wellenlänge auftreten würden. Da es sich nun bei diesen Salzen um ähnlich gebaute Körper handelt (sie entstehen durch doppelte Umsetzung der Platincyanwasserstoffsäure mit den Alkalimetallen und den Erdalkalien), so schien es möglich, daß man Beziehungen zwischen dem Bau der Molekeln und der Beschaffenheit der Spektren finden werde, und solche Gesetzmäßigkeit zu finden, war das eigentliche Ziel meiner Untersuchung.

Vorversuche, die ich anstellte, zeigten, daß es sich nur darum handeln konnte, das Spektrum des emittierten Lichtes ausschließlich während der Erregung zu photographieren, also, um im Rahmen der in der Einleitung gegebenen Definition zu bleiben, die Fluoreszenzspektra auf die photographische Platte zu bringen. Durchweg konnte ich zwar ein Nachleuchten beobachten; jedoch zeigte es sich, daß dieses Licht zu schwach war, um innerhalb einer absehbaren Expositionszeit einigermaßen günstige Resultate erzielen zu lassen. Als weiterer Übelstand stellte sich ein sehr schnelles Abklingen des Phosphoreszenzlichtes ein, so daß schon nach Bruchteilen von Sekunden jedes Nachleuchten aufhörte. Auch spätere Versuche, die darauf hinausgingen, die Schnelligkeit des Abklingens zu vermindern, hatten nicht den gewünschten Erfolg; dann war immer noch das emittierte Licht so schwach, daß ein Photographieren nicht angängig war.

Ich richtete also mein Augenmerk darauf, die Aufnahmen während der Erregung herzustellen. Als Erregerquelle benutzte ich

zunächst die Kathodenstrahlen, die, wie schon erwähnt, mit bestem Erfolge zum Studium von Lumineszenzspektren der mannigfachsten Stoffe verwandt worden sind. Die von mir gebrauchten Vakuumröhren hatten folgende Gestalt:

Ein Glasrohr von 50 cm Länge und 4 cm Durchmesser trug am oberen zugeschmolzenen Ende die Kathode, eine Aluminiumplatte von 2 cm Durchmesser; die Anode bestand aus einem Aluminiumring und war in einem Abstande von 2 cm vor der Kathode angeordnet. Seitlich war ein Ansatzrohr angeschmolzen, durch welches das Vakuumrohr mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden werden konnte. Zu diesem Zwecke war das Ansatzrohr mit einem Schliffe versehen, der in den an der Pumpe befindlichen Hohlkonus



genau paßte. Der untere Teil der Röhre, zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz bestimmt, war umgebogen und offen; auf den geschliffenen Rand der Öffnung konnte eine Glasplatte aufgekittet werden. Durch dieses Glasfenster sollten die etwa austretenden Lichtstrahlen photographiert werden; es zeigte sich jedoch das Maximum der Helligkeit dann erreicht, wenn durch Schrägstellen des Vakuumrohres eine möglichst große Fläche der Substanz von den Kathodenstrahlen getroffen wurde. Dann brachte man das Kollimatorrohr des Spektralapparates am besten in die aus der Figur ersichtliche Stellung, und zwar möglichst nahe vor das Kathodenrohr, um so Lichtverluste zu vermeiden.

Zu meinen Versuchen benutzte ich drei solcher Röhren, von denen jede für mehrere Untersuchungen diente. Es war daher notwendig, bei jeder neuen Substanz vor der Instandsetzung der Röhre peinlichste Reinigung vorzunehmen.



Der Induktionsstrom wurde geliefert von der Sekundärspule eines Ruhmkorffschen Apparates, der eine Schlagweite von 10 cm besaß, und dessen Primärspule von einem Batteriestrome von 18 Volt bei 4—5 Ampère Stromstärke durchflossen wurde.

Für die Aufnahmen stand mir ein Steinheilscher Glasspektrograph zur Verfügung, dessen Justierung auf folgende Weise vorgenommen wurde. Die beweglich angeordnete Linse des Kollimatorrohres stellte man so ein, daß sich der Spalt in ihrem Brennpunkte befand. Auf der Mattscheibe der Kamera entwarf man sodann das Eisenbogenspektrum. Das Objektiv wurde so eingestellt, daß sich ein möglichst scharfes Bild ergab, dessen maximale Schärfe mit Hilfe der Lupe konstatiert wurde.

Die Verschiedenartigkeit der Farben des Fluoreszenzlichtes bedingte die Benutzung einer geeigneten Plattensorte, da bekanntlich die photographische Platte nicht für alle Farben gleichstark empfindlich ist. Zur Aufnahme von blauem Lichte benutzte ich Platten von Schleußner, Agfaplatten, sowie solche von Lumière (die Marken Σ und Violette-Etiquette). Für die anderen Farben benutzte ich Agfa-Chromoplatten, sowie rotempfindliche Platten der Firma Wratten and Wainright in Croyden. In allen Fällen, in denen grünes Licht emittiert wurde, kamen die Verichromeplatten derselben Firma mit bestem Erfolge zur Verwendung. Herrn Prof. Dr. P. Eversheim, der die Freundlichkeit hatte, mich auf diese Platten aufmerksam zu machen, bin ich zu Dank verpflichtet.

Entwickelt wurde in allen Fällen mit Agfa Rodinal. Über die Expositionszeit ist das Nähere bei der Besprechung der einzelnen Salze angegeben.

Es zeigte sich nun, als ich dazu überging, nach Einschluß der Substanzen im Kathodenrohre, zu evakuieren, daß die Kristalle im Vakuum nicht beständig waren; es trat eine Entwässerung der Salze ein, wodurch die Evakuation sehr verlangsamt und der zum Auftreten der Kathodenstrahlen nötige geringe Druck nicht leicht zu erreichen war. Erst wenn man die Röhre längere Zeit an der luftleeren Pumpe gelassen hatte, so daß der über der Substanz und an den Wänden haftenden Feuchtigkeit Zeit gelassen wurde zu diffundieren und von in der Pumpe vorhandenem Phosphorpentoxyd absorbiert zu werden, erst dann konnte man Kathodenvakuum erhalten. Jedoch gelang es nicht, letzteres konstant zu halten, und es mußte namentlich während der Aufnahmen fortdauernd gepumpt werden.

Als man nun die Substanz der Einwirkung der Kathodenstrahlen aussetzte, trat ein intensives Leuchten ein, das aber nur kurze Zeit anhielt. An den Kristallen war eine fortschreitende Farbenänderung zu beobachten, zunächst nur an der Oberfläche und an den Stellen, die von den Strahlen getroffen wurden. Gleichzeitig hatte auch die Farbe des emittierten Lichtes eine Änderung erfahren. Mit zunehmender Dauer der Bestrahlung überzogen sich die Kristalle mit einer dunkelgefärbten Kruste, die einer Verwitterung ähnlich sah; in gleichem Maße war das Leuchten schwächer geworden.

Ich versuchte nun durch beständiges Erschüttern des Vakuumrohres immer neue Kristalle in den Bereich der Kathodenstrahlen zu bringen, jedoch dieses Mittel erschöpfte sich sehr bald. Die ganze Substanz war schließlich zu amorphem Pulver geworden; das Leuchten hörte dann vollständig auf. Dieses Verhalten der Platindoppelcyanüre im Vakuum und unter Einfluß der Kathodenstrahlen bespricht E. Wiedemann. Er beobachtet nach längerer Entladung eine allmähliche Farbenänderung des Kristalles sowohl, als auch des Fluoreszenzlichtes; dasselbe tritt auf, wenn die Substanz längere Zeit im Vakuum gelegen hat, und auf diese Weise entwässert worden ist.

Statt nun diese Entwässerung vom Vakuum besorgen zu lassen, stellte ich folgende Versuche an. Das Kristallwasser wurde durch vorsichtiges Erhitzen mit der Bunsenflamme ausgetrieben; die entwässerte Substanz brachte man dann in das Kathodenrohr. Auch jetzt zeigte sich nach längerer Bestrahlung am entwässerten Salze eine geringe Dunkelfärbung und damit verbunden eine Änderung der Farbe des Fluoreszenzlichtes. Ein Verwittern des Kristalles, sowie das dadurch bedingte Aufhören der Lichtemission trat gar nicht oder doch erst nach längerer Bestrahlung ein, so daß ich stets hinreichend Zeit gewann, das Spektrum zu photographieren. Kathodenvakuum war schon nach kurzer Tätigkeit der Quecksilberpumpe vorhanden und leicht konstant zu halten. Nur in zwei Fällen hörte die Lichtemission ziemlich schnell auf; doch gelang es mir, in einem Falle brauchbare Aufnahmen zu machen.

Es lag nun nahe, zu versuchen, ob es nicht möglich sein würde, mit Hilfe einer anderen Strahlungsquelle das Spektrum der wasserhaltigen Salze zur Emission zu bringen. Für diesen Fall kam das eingangs beschriebene Uviolglasfilter der Firma C. Zeiß in Frage. Herr Geheimrat Prof. Dr. H. Kayser hatte die Freundlichkeit, die Anschaffung eines solchen Filters zu veranlassen, welches mir als-

bald zur Verfügung gestellt wurde. Ich will zunächst auf die Versuchsanordnung eingehen.

In einem lichtdicht schließenden geräumigen Kasten befand sich an der vorderen Wand eine kreisrunde Öffnung, die zur Aufnahme des Filters bestimmt war. Hinter diesem wurde eine plankonvexe Quarzlinse von 20 cm Brennweite aufgestellt, die auch von der Firma C. Zeiß geliefert war. Als Lichtquelle kam ein Handregulatur zur Verwendung, der so angebracht war, daß er belieblig nach allen Seiten verschoben werden konnte, so daß also die Einstellung des Systems mit der Lichtquelle geschah; Linse und Filter wurden stets an ihrer Stelle gelassen. Um ein möglichst ruhiges Brennen des Bogens zu ermöglichen. benutzte ich Eisenstäbe von 10 mm Dicke, bei 90 Volt Spannung und 8—9 Ampère Stromstärke. Auf diese Weise gelang es auch, einen sehr großen Bogen zu erhalten, ein Umstand, der auf die Intensität des emittierten Lichtes von großem Einfluß ist. Vor dem Kasten war im Strahlengange, etwa 8 cm vom Brennpunkt entfernt, ein Spiegel so angebracht, daß der Gang des Lichtes um 50^0 von der Horizontalen nach oben abgelenkt wurde. Die zur Untersuchung vorliegenden Substanzen rückte man in die vom Spiegel reflektierten Strahlen des Eisenbogens und zwar etwa in den Brennpunkt. Unmittelbar über dem Spiegel, sowie dicht vor dem strahlenden Körper war das Kollimatorrohr des Spektrographen aufgestellt. Als Vergleichsspektrum diente hier sowohl, wie bei der Erregung durch Kathodenstrahlen, das Spektrum des Eisenbogens, das bei halbabgeblendetem Spalte auf die Platte gebracht wurde. Bei der zuletzt besprochenen Versuchsanordnung entfernte man dann das Filter; der nach oben abgelenkte Strahlengang wurde durch einen zweiten Spiegel reflektiert, und ein scharfes Bild des Brennpunktes auf den Spalt des Kollimatorrohres geworfen.

In der beschriebenen Weise habe ich eine größere Anzahl von Platindoppelcyanüren untersucht und bei relativ kurzer Belichtungszeit sehr befriedigende Resultate erhalten. Die Intensität des emittierten Lichtes war durchweg eine große. Die besprochene Versuchsanordnung erforderte nur die Überwachung der Bogenlampe, die, dank der erwähnten Stromstärke und der geeigneten Dicke der Eisenstäbe, meist eine bis zwei Stunden ununterbrochen brannte.

Bei der Bestrahlung mit kurzwelligem Lichte ging ich von dem Gedanken aus, diejenigen Emissionsspektra der Kristallsalze zu erhalten, die auch bei der ersten Anregung mit Kathodenstrahlen aufzutreten pflegen.

Um nun den Einfluß des kurzwelligen Lichtes auf die entwässerten Salze zu untersuchen, habe ich alle Substanzen, die im wasserfreien Zustande im Vakuumrohr durch Kathodenstrahlen zum Leuchten gebracht wurden, auch mit kurzwelligem Lichte angeregt. Vergleicht man die Farben des auf den beiden Wegen erzielten Fluoreszenzlichtes, so ergeben sich auffällige Unterschiede. Dementsprechend waren auch verschiedenartige Sprektren zu erwarten. Es ergab sich jedoch, daß diese beinahe vollständige Identität miteinander zeigten. Es kommt allerdings häufig vor, daß die mit Kathodenstrahlen erregten Fluoreszenzspektra eine Zunahme von Banden aufweisen, gegenüber den Banden, die in den mit kurzwelligem Lichte erregten Leuchtspektren vorhanden sind. Eine Erklärung dieser Erscheinungen findet sich am Schlusse dieser Arbeit.

Während der Entwässerung mittels der Bunsenflamme hatte ich die Beobachtung gemacht, daß die Salze eine Farbenreihe durchlaufen, um schließlich ihr endgültiges Aussehen anzunehmen.

Um nun die Spektra von teilweise entwässerten Salzen zu studieren, habe ich von Barium-, Strontium- und Calciumplatincyanür im halbentwässerten Zustande Aufnahmen des Fluoreszenzspektrums gemacht, dessen Erregung durch kurzwelliges Licht geschah. Das Nähere ist später bei der Besprechung der Resultate angeführt.

Bei den Aufnahmen verfuhr ich in der Weise, daß ich zunächst bei weitem Spalt und längerer Belichtungszeit das Fluoreszenzspektrum auf die Platte zu bringen suchte; dann ging ich dazu über, die Spaltweite allmählich zu verringern und die Belichtungszeit herabzudrücken. Auf diese Weise gelang es mir, möglichst scharfe Bilder des Spektrums des ausgestrahlten Lichtes, als auch des Vergleichsspektrums zu erhalten. Durchschnittlich habe ich für jede Untersuchung acht Aufnahmen gemacht, von denen die drei besten zur Messung herangezogen wurden. Die rot- und grünempfindlichen Platten der Firma Wratten & Wainright benutzte ich auch, wenn es sich um blau leuchtende Substanzen handelte, um auch in diesem Falle über etwaiges Vorhandensein langwelliger Banden sicher zu sein.

Als Normalen für die Wellenlängenbestimmung gebrauchte ich die Linien des Eisenbogenspektrums, das ich bei halbabgeblendetem Spalte auf die Platte brachte. Die Wellenlängen wurden durch Vergleich mit dem Eisenatlas von Buisson und Fabry ermittelt. Wenn die zur Messung vorliegende Stelle mit einer Eisenlinie nicht zusammenfiel, geschah die Bestimmung durch Interpolation.

Es mag genügen, die Besprechung eines Platindoppelsalzes folgen zu lassen, indem man bei der Untersuchung der sämtlichen anderen Salze in gleicher Weise verfuhr. Es erübrigt sich somit, hier näheres anzuführen, wie es in der Dissertation geschehen ist. (Im übrigen verweise ich auf die folgenden Tabellen.)

Zum Verständnis der nachstehenden Angaben sei bemerkt, daß bei sämtlichen Banden ihre Ausdehnung gemessen wurde. Soweit ein etwas scharfer Rand nach dem einen oder anderen Ende sichtbar wird, ist auch dieser festgestellt worden; *Rv* und *Rr* bedeuten beziehungsweise Rand nach Violett und Rand nach Rot gekehrt.

Auf die Bestimmung der Maxima ist große Sorgfalt verwandt worden; manche Banden heben sich nur sehr schwach von kontinuierlichem Untergrund ab; dann fallen die Resultate entsprechend ungenau aus. Die mittlere Genauigkeit beträgt 4—5 $\mu\mu$. Die Intensität der Banden ist mit $J =$ VI, V usw. angegeben; hierbei bedeutet VI große, V—I entsprechend geringere Intensität.

Bariumplatincyanür.

Goldgelbe Kristalle.

Iα.

Bestrahlung mit kurzwelligem Licht. Belichtungszeit: $^1/_2$ bis 2 Stunden. Farbe des emittierten Lichtes: Hellgrün.

Das Spektrum liefert 2 Banden von ungleicher Intensität. Die erste Bande ($J =$ VI) beginnt schwach bei λ 582 $\mu\mu$, nimmt bei λ 559 $\mu\mu$ plötzlich zu und endet bei λ 497 $\mu\mu$ mit *Rv*. Das Maximum liegt bei λ 527 $\mu\mu$. Auf ein deutliches Minimum folgt die zweite Bande ($J =$ V) von λ 494 $\mu\mu$ bis λ 467 $\mu\mu$ sich erstreckend; ihr Maximum befindet sich bei λ 478 $\mu\mu$.

Iβ.

Erregung der Fluoreszenz am natürlichen Salze mit Kathodenstrahlen. Belichtungszeit: 1—10 Stunden. Die Farbe des emittierten Lichtes war zunächst grüngelb, mit fortschreitender Bestrahlung änderte sie sich in Violett. Die Kristalle hatten sich mit einer braunroten Kruste überzogen; das emittierte Licht war von geringer Stärke und erlosch nach einiger Zeit.

Das Spektrum enthält 3 Banden. Die erste ($J =$ I) hebt sich nur wenig aus kontinuierlichem Untergrunde heraus; sie liegt im Intervall λ 486 $\mu\mu$ bis λ 468 $\mu\mu$ mit einem Maximum bei λ 476 $\mu\mu$.

Dann folgen zwei Banden von gleicher Intensität (J = IV); die erste liegt im Intervall von λ 433 $\mu\mu$ bis λ 423 $\mu\mu$ (Rv) mit einem Maximum bei λ 427 $\mu\mu$; die andere beginnt mit Rr bei λ 418 $\mu\mu$, hat ihr Maximum bei λ 412 $\mu\mu$ und ist nach Violett abschattiert.

IIα.

Bestrahlung des entwässerten Salzes mit Kathodenstrahlen. Belichtungszeit: $^1/_2$—$1^1/_2$ Stunden. Die weiße Farbe änderte sich unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen zu gelb. Die anfangs blaue Farbe des ausgestrahlten Lichtes wurde lila.

Im Spektrum sind 2 Banden zu sehen. Die erste (J = V) beginnt bei λ 456 $\mu\mu$, erreicht ein Maximum bei λ 427 $\mu\mu$ und endet mit Rv bei λ 426 $\mu\mu$; die zweite nimmt ihren Anfang mit Rr bei λ 419 $\mu\mu$, zeigt ein Maximum bei λ 412 $\mu\mu$ und endet bei λ 401 $\mu\mu$.

IIβ.

Bestrahlung des entwässerten Salzes mit kurzwelligem Licht. Belichtungszeit: 10 Minuten bis 2 Stunden. Farbe des Salzes: Weiß. Farbe des emittierten Lichtes: Dunkelblau.

Das Spektrum liefert 3 Banden. Die erste (J = II) hebt sich nur wenig von kontinuierlichem Untergrund ab und liegt zwischen λ 491 $\mu\mu$ und λ 453 $\mu\mu$. Das Maximum, nur schwer erkennbar, liegt bei λ 472 $\mu\mu$. Die beiden folgenden Banden sind von erheblich größerer Intensität; die erste (J = V) hat ihren Anfang bei λ 446 $\mu\mu$, ihr Maximum bei λ 427 $\mu\mu$ und erreicht ihr Ende bei λ 421 $\mu\mu$ (Rv). Die folgende Bande ist von gleicher Intensität wie die vorhergehende; (J = V); sie beginnt mit Rr bei λ 417 $\mu\mu$, hat ihr Maximum bei λ 410 $\mu\mu$ und endet bei λ 395 $\mu\mu$.

Wurde die Substanz nur teilweise entwässert, so nahm sie eine gelbe Farbe an. Bestrahlte man mit kurzwelligem Lichte, so zeigte sich eine dunkelgelbe Fluoreszenz. Belichtungszeit: 1—2 Stunden.

Im Spektrum erscheinen 2 Banden. Die erste (J = V) beginnt bei λ 606 $\mu\mu$, hat ihr Maximum bei λ 578 $\mu\mu$ und endet mit Rv bei λ 574 $\mu\mu$. Die folgende Bande (J = V) setzt mit Rr bei λ 558 $\mu\mu$ ein, erreicht ihr Maximum bei λ 538 $\mu\mu$ und endet bei λ 514 $\mu\mu$.

Wie eingangs dieser Arbeit bemerkt wurde, ließ die Tatsache, daß die Hydrate der Platindoppelcyanüre die Eigenschaft besitzen, bei Erregung mit einer intensiven Lichtquelle in den mannigfaltigsten Farben zu fluoreszieren, die Vermutung aufkommen, daß

sich ganz verschiedenartig gebaute Spektra ergeben würden. Im Laufe dieser Untersuchung konnten sodann noch andere Farben-Varietäten beobachtet werden, wenn das ganz oder teilweise entwässerte Salz zum Leuchten gebracht wurde, so daß man eine große Zahl verschiedener Spektren erwarten konnte. Eine Betrachtung der in vorstehendem aufgeführten Messungen der Bandenmaxima zeigt die überraschende Erscheinung, daß die oben ausgesprochene Vermutung sich keineswegs als richtig erwies, daß vielmehr alle von mir untersuchten Substanzen Spektren liefern, die sich nur durch verschiedene Intensität der einzelnen Banden voneinander unterscheiden.

Zur Erläuterung mögen zunächst einige Tabellen folgen. In den vertikalen Kolumnen sind die zusammengehörigen Bandenmaxima der einzelnen Salze der Reihe nach angeführt (die römischen Ziffern geben die Intensitäten an). Am Ende der Tabellen sind die Mittel aus sämtlichen Messungen eingetragen.

Ein Blick auf die Tabellen zeigt, daß fast alle Banden mehr oder weniger häufig auftreten. So findet sich:

λ 537 $\mu\mu$ . . . . . . 19 mal vor
λ 577 $\mu\mu$ und λ 462 $\mu\mu$ je 16 mal
λ 430 $\mu\mu$ . . . . . . 13 mal
λ 474 $\mu\mu$ . . . . . . 11 mal
λ 413 $\mu\mu$ . . . . . . 8 mal
λ 592 $\mu\mu$ und λ 648 $\mu\mu$ je 2 mal.

Vergleicht man die Intensitäten der Banden, so ergibt sich, daß gerade diejenigen die größte Helligkeit haben, welche am häufigsten sichtbar sind. Im Durchschnitt ist die Intensität bei λ 537 $\mu\mu$ gleich V, bei λ 578 $\mu\mu$, λ 462 $\mu\mu$ und λ 430 $\mu\mu$ gleich IV, bei λ 474 $\mu\mu$, λ 410 $\mu\mu$ und λ 592 $\mu\mu$ gleich III, bei λ 648 $\mu\mu$ endlich gleich II.

Da diese Banden bei ganz verschiedenen Körpern auftreten, können sie nicht für die Molekeln dieser Körper charakteristisch sein, sondern nur für einen ihnen gemeinsamen Bestandteil. Da als solcher nur Platincyanür in Betracht kommen kann, so müssen alle oben genannten Banden als solche des Platincyanürs angesehen werden. Wir haben uns letzteres als ein schwingungsfähiges System vorzustellen, das bei Erregung mit Kathodenstrahlen oder mit kurzwelligem Lichte, ein kompliziertes Fluoreszenzspektrum mit mehreren Banden liefert. Diese weisen nun verschiedene Intensität auf, je

Bandenmaxima der entwässerten Salze.

Salz	Erregung								
$Pt(CN)_2$	Licht			577 IV	537 V	479 II			
$BaPt(CN)_4$	Licht					472 II		427 V 427 V	410 V 412 V
	Kathodenstrahlen						467 I	427 IV	412 IV
$SrPt(CN)_4$	Licht						464 II	429 II	414 I
	Kathodenstrahlen		648 II		530 III		465 VI	429 IV	414 III
$CaPt(CN)_4$	Licht						461 VI	436 V	
	Kathodenstrahlen				531 IV		463 V	426 IV	413 III
$Na_2Pt(CN)_4$	Licht			578 III	535 IV		465 V	427 IV	413 III
	Kathodenstrahlen	656 III	647 II				457 I		
$K_2Pt(CN)_4$	Licht						459 III		
	Kathodenstrahlen			579 IV	539 IV		465 V	431 III	
$MgPt(CN)_4$	Licht			577 IV	537 V	475 V			
	Kathodenstrahlen								
$(NH_4)_2Pt(CN)_4$	Licht						457 V	434 V	
	Kathodenstrahlen						457 III	436 III	
$KLiPt(CN)_4$	Licht			578 III	540 IV		464 V		
	Kathodenstrahlen			579 II	539 III		463 V		
$KNaPt(CN)_4$	Licht			579 V	539 IV	474 III			
	Kathodenstrahlen			580 V	540 III	470 III			
$K_2Ca[Pt(CN)_4]_2$	Licht			577 IV	537 V	4[illegible]6 IV			
	Kathodenstrahlen			579 V	539 [illegible]		464 IV		
		656	648	578	537	474	462	430	413

Bandenmaxima der teilweise entwässerten Salze.

$BaPt(CN)_4$	Licht			578 V	538 V				
$SrPt(CN)_4$	Licht			578 V	537 V	477 V			
$CaPt(CN)_4$	Licht			578 V	538 V	476 V			
				578	538	477			

Bandenmaxima der natürlichen Salze.

$BaPt(CN)_4$				527 VI		478 V			
$SrPt(CN)_4$							461 IV	433 IV	
$CaPt(CN)_4$					492 V	470 IV			
$Na_2Pt(CN)_4$								427 II	414 II
$K_2Pt(CN)_4$						468 V			
$MgPt(CN)_4$	637 III	592 II							
$(NH_4)_2Pt(CN)_4$			578 IV	544 V					
$KLiPt(CN)_4$		591 V							
$KNaPt(CN)_4$			573 VI	530 IV					
$K_2Ca[Pt(CN)_4]_2$			578 III	534 IV			460 II		
	637	592	576	534	492	472	461	430	414

nachdem an Platincynür noch chemische Bestandteile angehängt werden. Als solche haben sich ergeben, erstlich die Alkalimetalle und die Erdalkalien, sodann das Kristallwasser. Die in den Spektren der einzelnen Salze auftretenden Bandenmaxima sind also nicht charakteristisch für das betreffende Salz, sondern weisen nur darauf hin, daß das Platincyanür mit einem der genannten Bestandteile belastet worden ist; infolgedessen tritt bald die eine, bald die andere Bande stärker hervor.

Die scheinbaren Unterschiede zwischen den Spektren der Hydrate einerseits und denen der teilweise oder vollkommen entwässerten Salze andererseits sind ebenfalls nur qualitativer Natur. Das Wasser spielt dieselbe Rolle wie etwa ein Alkalimetall, indem die Intensität der Banden mit dem Wassergehalt variiert.

Die Gesetze freilich, nach denen die besprochene Erscheinung vor sich geht, lassen sich aus diesen Versuchen nicht ableiten.

Wieweit die Übereinstimmung bei verschiedenen Salzen vorhanden ist, zeigt sich besonders deutlich aus den Spektren der teilweise entwässerten Salze: Barium-, Strontium- und Calciumplatincyanür.

Aus Gesagtem erklärt sich nun auch die Beobachtung, daß die mit Kathodenstrahlen erregten wasserfreien Salze in ihrem Spektrum weitere Banden hervortreten lassen, die das Spektrum der mit kurzwelligem Licht bestrahlten entwässerten Substanzen nicht aufzuweisen hat. Es scheint dies nämlich darauf zu beruhen, daß diese während der Instandsetzung des Kathodenrohres Gelegenheit hatten, etwas Feuchtigkeit aus der Luft aufzunehmen, während den mit Licht bestrahlten wasserfreien Salzen, auf Grund der Versuchsanordnung keine Möglichkeit hierzu geboten wurde.

In dem Spektrum des entwässerten Natriumplatincyanürs findet sich die Bande λ 656 $\mu\mu$ vor. Ihre Zugehörigkeit zum Spektrum des Platincyanürs steht nicht sicher fest, da sie nur einmal gemessen werden konnte. Das gleiche gilt auch für die Bande λ 492 $\mu\mu$, die im Spektrum des Hydrates von Kaliumplatincyanür auftritt. Es wäre demnach nicht ausgeschlossen, daß diese beiden Banden doch für das Spektrum der genannten Salze charakteristisch sein würden.

Falls die Ansicht, daß die bei den einzelnen Salzen auftretenden Banden, Teile desselben Spektrums bilden, richtig ist, müßte es bei geeigneter Dauer der Expositionszeit auch möglich sein, die eine oder andere der bei verschiedenen Salzen fehlenden Banden, auf

die photographische Platte zu bekommen. Dies scheint in der Tat der Fall zu sein. In vielen Fällen nämlich, wo ich etwas länger belichtete, als zur Erreichung eines scharfen Bildes notwendig war, zeigten die Platten auch an den Stellen die Anwesenheit von Banden, an denen bei kürzerer Belichtungszeit keine Spur zu sehen war. Solche Platten waren aber für die Messung, wie überhaupt unbrauchbar, weil die verhältnismäßig stark auftretenden anderen Banden die Platte vollständig schwärzten. Infolgedessen konnten weder die einzelnen Banden, noch weniger aber die Lage der Maxima festgestellt werden.

Die in der Einleitung gemachte Bemerkung über die Existenz eines gesetzmäßigen Zusammenhanges zwischen dem Fluoreszenzspektrum und dem molekularen Bau der verschiedenen Platindoppelcyanüre, fällt nach Feststellung des Ergebnisses dieser Untersuchungen in sich zusammen.

Damit sind nun auch die Resultate der bisherigen Arbeiten über die Spektra dieser Salze richtiggestellt. Erwähnt sei, daß E. Hagenbach die Bandenmaxima λ 527, λ 478, λ 462 und λ 442 als verschiedenen Salzen zugehörig angibt, die sich mit einigen Abweichungen in dem von mir festgelegten Spektrum des Platincyanürs wiederfinden.

In einer neueren Arbeit von S. A. Levy wird angegeben, daß die Platindoppelcyanüre Leuchtspektra mit je einer Bande und einem Maximum liefern, welches, je nach der Art des Salzes, bald im Roten bald im Violetten liegt. Im allgemeinen stimmen diese letzten Angaben mit denjenigen der von mir ermittelten Bandenmaxima überein, welche ihrer Intensität nach vor den andern sich auszeichnen.

In derselben Arbeit macht A. Levy die Bemerkung, daß bei den Salzen der Alkalimetalle die Lage des Intensitätsmaximums sowie diejenige der beiden Bandengrenzen nach Violett verschoben sei, mit steigendem Atomgewicht. Ein solcher Zusammenhang kann nicht zugegeben werden, nachdem es mir gelungen ist zu zeigen, daß alle Platindoppelcyanüre ein Spektrum liefern, dessen einzelne Banden dem einen Spektrum des Platincyanürs angehören, und daß die scheinbaren Unterschiede zwischen den Spektren der einzelnen Salze nur auf verschieden großer Intensität der einen oder anderen Bande beruhen. Übrigens bezieht Levy seine Beobachtung nur auf die Salze der Alkalimetalle, während, wie er angibt, bei denen der alkalischen Erden kein solcher Zusammenhang zwischen dem Fluoreszenzspektrum und dem Atomgewicht zu bemerken ist.

Wenn man bedenkt, daß der genannte Forscher mit einem kleinen Spektroskopokular beobachtet hat, so kann es nicht auffallen, daß er die wahre Gestalt des Leuchtspektrums der Platindoppelcyanüre nicht gesehen hat.

Es seien zum Schlusse noch einige Versuche angeführt, die ich mit Platindoppelsalzen unter Benutzung von flüssiger Luft angestellt habe. Es sollte festgestellt werden, ob durch die Abkühlung eine Änderung der Fluoreszenzfarbe zu verzeichnen sei, oder ob sich ein Einfluß auf die Intensität des ausgestrahlten Lichtes ermitteln ließ. Eine Farbenänderung zeigte sich nicht, dagegen nahm die Lichtstärke zu. Schließlich habe ich noch andere als die besprochenen Salze auf ihre Leuchtfahigkeit untersucht, die bei gewöhnlicher Temperatur keine oder nur schwache Fluoreszenz zeigten. Auf diese Weise leuchteten: Wasserstoffplatincyanür, Erbium- und Yttriumplatincyanür: rot, Kupferplatincyanür: blau. Immer aber war das ausgestrahlte Licht reichlich schwach, so daß es sich nicht lohnte, Aufnahmen zu machen.

Es sei noch bemerkt, daß die Salze der Platini- und Platinochlorwasserstoffsäure, von denen mir einige zur Verfügung standen, auf keine Weise zur Fluoreszenz gebracht werden konnten.

Zum Schlusse dieser Arbeit entledige ich mich der angenehmen Pflicht, meinem verehrten Lehrer, Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. H. Kayser meinen herzlichen Dank auszusprechen, für seine freundliche Anregung und für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir bei meinen Versuchen ratend zur Seite gestanden hat.

Literatur.

H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Bd. I, 1900. Bd. IV, 1908.

G. G. Stokes, Über die Veränderung der Brechbarkeit des Lichts. Pogg. Ann. **96.** 1855.

R. Boettger, Über die Fluoreszenz des Kaliumplatincyanürs. Pogg. Ann. **95.** 1855. **97.** 1856.

J. Grailich, Krystallographisch-optische Untersuchungen. Wien 1858.

E. B. Greiß, Üb. d. Fluoreszenz des Magnesiumplatincyanürs. Pogg. Ann. **106.** 1859.

E. Becquerel, Recherches sur divers effets lumineux. Ann. de chem. et de phys. **55** u. **57.** 1859.

E. Hagenbach, Versuche über Fluoreszenz. Pogg. Ann. **141.** 1870 und **146.** 1872. Jubelband 1874.

E. Wiedemann, Über das durch elektrische Entladung erzeugte Phosphoreszenzlicht. Wiedem. Ann. **9.** 1880.

J. Dewar, Phosphorescence and Photographie Action at the Temperature of Boiling Liquid Air. Chem. News. **70.** 1894.

W. Eisenlohr, Über die Wirkung des violetten und ultravioletten Lichtes. Pogg. Ann. **93.** 1854.

E. Becquerel, Des Effets produits sur les corps par les rayons solaires. Ann. de Chem. et de Phys. 1843.

H. Warlich, Objektive Darstellung der Fluoreszenzfarben. Zeitschr. f. den phys. Unterr. 1900.

J. Hartmann, Eine Reihe von Filtern zur Erzeugung von homogenem Licht. Zeitschr. f. wiss. Phot. **1.** 1905.

H. Lehmann, Über ein Filter für ultraviolette Strahlen und seine Anwendungen. Verhandl. d. deutschen Phys. Ges. **21.** 1910.

E. Goldstein, Über die Untersuchung fester aromat. Substanzen mit dem Ultraviolettfilter. Physikal. Zeitschr. **15.** 1911.

E. Goldstein, Über Einwirkung von Kathodenstrahlen auf einige Salze. Wiedem. Ann. **54.** 1895.

E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Über Lumineszenz. Pogg. Ann. **56.** 1895; Wiedem. Ann. **54.** 1895.

L. A. Levy, The Fluorescenze of Platinocyanides. Journ. of the Chem. Soc. **93.** 1908.

Das Bandenspektrum des Schwefels.

Von J. M. Eder und E. Valenta.

Herr E. S. Johansen beschreibt „Eine eigentümliche Leuchterscheinung in der Bunsenflamme und das Flammenspektrum des Schwefels“ in dieser Zeitschrift 1912, Bd. 11, S. 20. Er fand, daß beim Einleiten von etwas Schwefelwasserstoff in eine Leuchtgasflamme eine blaue Flamme entsteht, welche ein Bandenspektrum des Schwefels aussendet. Salet hatte dasselbe Spektrum beim Verbrennen von schwefelhaltigem Wasserstoff erhalten und Johansen hat diese Schwefelbanden genauer von $\lambda = 3259-4609$ gemessen. Er erwähnt, daß wir dasselbe Spektrum okular beobachtet, aber nicht gemessen haben. Diese Angabe ist nicht richtig, denn wir haben in unserem im Sommer 1911 ausgegebenen „Atlas typischer Spektren“ (Wien 1911, Kommissionsverlag d. kaiserl. Akad. d. Wissenschaften in Wien) das Flammenspektrum des Schwefels nicht nur beschrieben, sondern auch heliographisch abgebildet (Tafel V, Nr. 11) und die Wellenlängen einer Anzahl von charakteristischen Banden zwischen $\lambda = 3940$ bis 4700 gemessen. Wir haben das Flammenspektrum des Schwefels durch Verdampfen (Verbrennen) großer Mengen von elementaren Schwefel im Leuchtgas-Sauerstoffgebläse erhalten und folgende wichtigeren Banden gemessen:

4653, 4610, 4565, 4525, 4485, 4433, 4193, 4160, 4080, 4044, 3938, 3833.

Der Vergleich mit den Messungen Johansens (diese Zeitschrift, Bd. 11, S. 24) zeigt unzweifelhaft, daß wir dasselbe Bandenspektrum wie Herr Johansen beobachtet haben.

Wien, April 1912

(Eingegangen am 16. April 1912.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.



Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XI. Band. 1912. Heft 6.

Über Intensitätsmessungen in Spektren strömender Gase bei hohen Stromdichten unter Verwendung von Gleichstrom.

Von

Julius Schwedes.

Mit 15 Figuren.

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit bezweckt, einen Beitrag zu liefern auf dem Gebiete quantitativer Emissionsuntersuchung in den Spektren elektrisch leuchtender Gase. Sie steht im engsten Zusammenhange mit den von den Herren Kyll[2]) und Jungjohann[3]) im physikalischen Institut der Universität Münster angefertigten Arbeiten und ist, wie diese, nach den Gesichtspunkten ausgeführt, die Herr Professor Dr. H. Konen in einer gemeinsam mit Herrn Jungjohann veröffentlichten Arbeit[1]) mitgeteilt hat.

Die Frage nach der Anwendbarkeit des Kirchhoffschen Gesetzes wenigstens in qualitativer Beziehung auf die Gasstrahlung ist sowohl in Hinsicht auf Emission wie auf Absorption wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen, deren Material jedoch zur Beantwortung nicht ausreicht. Daß für eine Entscheidung erst die Bestimmung des Verhältnisses von $E:A$ maßgebend sein kann, ist bereits von Kayser[4]) und von Pflüger[5]) dargelegt worden.

Wenn es sich nun darum handelt, diese wichtige Aufgabe experimentell zu lösen, so stößt man auf eine Reihe prinzipieller und praktischer Schwierigkeiten, die in den anfangs erwähnten Publikationen ausführlich diskutiert sind. Indem ich davon Abstand nehme, die bisher über Intensitäts- und Absorptionsmessungen in Gasspektren veröffentlichten Arbeiten, die wiederholt im Zusammenhange besprochen sind, nochmals aufzuzählen, verweise ich auf die am Schlusse der Arbeit gegebene Literaturübersicht.

Scheidet man die verhältnismäßig selten in Gasspektren angestellten quantitativen Absorptionsuntersuchungen,[6]) die sich aus Gründen experimenteller Natur überaus schwierig gestalten, aus

dem Gesichtskreise der Betrachtung vorläufig ganz aus, so zeigen die Messungen zur Bestimmung der Emissionsintensität von Spektrallinien als Funktion des Stromes und des Gasdruckes in ihren Resultaten wenig Übereinstimmung, obwohl solche bereits in größerer Anzahl publiziert sind.

Die meisten dieser Messungen sind der leichten Handhabung wegen mit Geißlerröhren und Induktionsstrom angestellt, gegen dessen Verwendung zu quantitativen Energiebestimmungen von Spektrallinien wiederholt[7]) schwerwiegende Bedenken geäußert sind. Eine ausführliche Kritik aller dieser Arbeiten gibt Herr Kyll in der bereits zitierten Publikation. Ebensowenig sind — wie dort ebenfalls ausgeführt wird — von der Benutzung von Influenzmaschinen oder von jeglicher disruptiver Entladungsform, bei der Kapazität und Selbstinduktion des Stromkreises die elektrischen Verhältnisse in unentwirrbarer Weise komplizieren, einwandfreie Resultate zu erwarten, für die daher nur vollkommen stetige Entladungsform, also Gleichstrom mit möglichst großem Stromintervall in Betracht kommen kann.

Erwägungen dieser Art gaben Veranlassung zu den oben erwähnten Arbeiten der Herren Kyll und Jungjohann. Ihre Messungen sind teils mit Wehneltröhren, teils mit einer besonderen Abart von diesen, auf die ich unten nochmals eingehen werde, angestellt und umfassen ein zuvor nie erreichtes Stromdichteintervall. Dabei haben sie jedoch einen wichtigen Umstand außer acht gelassen, der auch bei fast allen anderen bisherigen Messungen in ähnlicher Weise die Intensitätsbestimmungen beeinflußt und die wirklichen Verhältnisse verschleiert hat. Es handelt sich um die Reinheit der untersuchten Spektren, um die Schwierigkeit, auf längere Zeit die Strahlung eines Gases zu photometrischen Zwecken konstant zu halten.

Daß diese Aufgabe bisher nur unvollkommen gelöst worden ist, davon zeugen die Bemerkungen über spektrale Verunreinigungen sowie Partialdruckänderungen, die fast in keiner der betreffenden Arbeiten fehlen. Entweder wird berichtet vom Verschwinden des Gases aus der Entladungsröhre[8]) oder z. B. von Verunreinigung durch Quecksilberdampf, dessen Linien „auf ein schwaches (?) Auftreten der beiden gelben, der grünen und der blauen Linie beschränkt blieben“;[9]) oder es wird auf die Zersetzung des untersuchten Gases unter dem Einflusse der Entladungen hingewiesen.[10])

Es soll nun unten eingehender dargelegt werden, daß sich alle

diese Beeinträchtigungen auf verhältnismäßig einfache Weise beseitigen lassen, wenn man mit strömenden Gasen arbeitet, wie das bei den vorliegenden Messungen geschehen ist, die einmal der verwendeten Entladungsröhren wegen Gebrauch machen von den Vorzügen des Gleichstromes mit seinen genau kontrollierbaren elektrischen Bedingungen und hoher Stromdichten zur Erzeugung lichtstarker Linien- und Bandenspektren, sodann vom Vorteile reiner, mit Hilfe der Durchströmungsmethode erzielter Gasspektren.

I. Entladungsröhren für Gleichstrombetrieb.

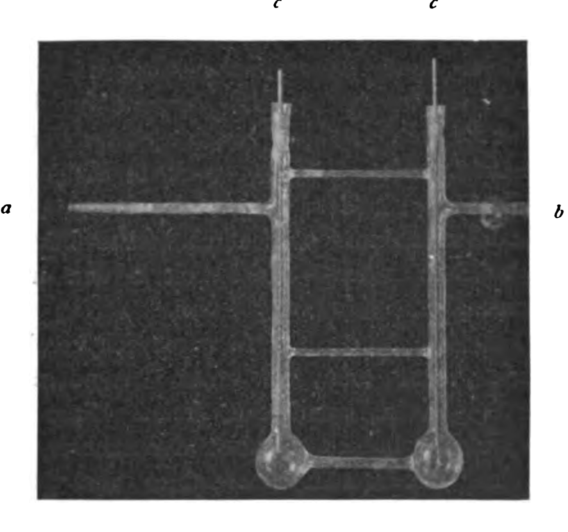
Zu Intensitäts- und Absorptionsmessungen in Gasspektren wurden im hiesigen Institut zwecks Verwendung hoher Stromdichten zunächst Entladungsröhren verschiedenster Form mit Wehneltkathode benutzt. Diese Röhren waren in Kühlgefäßen untergebracht und bedurften zudem wegen der bedeutenden Wärmeentwicklung an den Elektroden ziemlich großer Dimensionierung. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in den erwähnten Arbeiten der Herren Kyll und Jungjohann.

Letzterer hat diese Spektralröhren wesentlich vereinfacht, nachdem er gefunden, daß man auf einen besonderen Heizstrom der Glühkathode gänzlich verzichten kann. Diese Beobachtung führte nämlich, wie er in seiner Arbeit des näheren ausführt, zur Konstruktion einer bestimmten Röhrenform aus Quarzglas (vgl. auch Anm. 1, II), die sich für mancherlei Zwecke als besonders brauchbar erwiesen hat und auf die ich an dieser Stelle nochmals eingehe, weil die im folgenden beschriebenen Messungen und Versuche mit diesen Quarzröhren angestellt sind, die mir zur Verfügung standen, nachdem Herr Jungjohann damit seine Messungen zum Abschluß gebracht hatte.

Es handelt sich um folgende Röhrenform (vgl. Figur 1):

Der von der Firma W. C. Heraeus nach Angaben von Herrn Prof. Dr. Konen hergestellte Quarzapparat besitzt zwei seitliche Ansatzrohre *a* und *b*, von denen das eine mit der Pumpe, das andere mit der Gasentwicklungsvorrichtung vermittels je eines Glasschliffes in Verbindung gesetzt werden kann.[11]) Die Stromzuführung geschieht durch Stahlelektroden, die mit einem Konus in die etwa 22 cm langen Quarzschenkel *c c* eingeschliffen sind und durch Aufgießen einiger Tropfen Quecksilber abgedichtet werden können. Die Kapillare besitzt eine lichte Weite von 2—3 mm und ist etwa

6 cm lang; der Durchmesser der Kugeln beträgt ungefähr 3 cm. An den Enden der 2 mm dicken Elektroden sind massive Stahl- oder noch besser Nickelzylinder von größerem Durchmesser und 5—6 cm Länge befestigt, von denen das zur Kathode bestimmte mit einem Einschnitt zum Einklemmen eines Stückchens Platinblech von 0,25 qcm Fläche und etwa 0,01 mm Dicke versehen ist, „das vorher durch Eintauchen in eine wässerige Lösung von Calciumnitrat + Bariumnitrat und Glühen in einem Bunsenbrenner mit einer



Figur 1.

dünnen Schicht der Oxyde überzogen ist“ (Konen und Jungjohann, vgl. Anm. 1, II; Jj., Diss. S. 9f.).

Über die „Zündung“ solcher Röhren, die mit etwa 880 Volt Spannung (Akkumulatorenbatterie) betrieben wurden, bei niedrigem Druck durch den Induktionsstoß eines kleinen Induktoriums oder durch schnelles Annähern oder Entfernen einer geriebenen Hartgummi-, Glas- oder Siegellackstange berichtet Herr Jungjohann ausführlich in seiner Arbeit (Jj., Diss. S. 10ff.).

Seine Beobachtungen über das Funktionieren dieser Röhren, über ihre Behandlung und Reinigung sowie über zweckmäßige Einrichtung der Oxydkathode habe ich bestätigt gefunden, doch möchte ich zu letzterem Punkte noch einige Bemerkungen machen.

Einrichtung der Oxydkathode.

Bei der beschriebenen Kathodenform war wegen des verhältnismäßig raschen Verbrauchs der wirksamen Oxyde besonders bei hohen Stromdichten ein häufiges Erneuern erforderlich, wobei die Notwendigkeit, die Entladungsröhre aus der Gesamtanordnung zu entfernen, auseinanderzunehmen, später wieder an der alten Stelle einzufügen, von neuem zu evakuieren usw., als störend empfunden wurde. Zuweilen trat sogar bei empfindlichen Gasen, wie Sauerstoff, bei denen ein reines Spektrum erst nach längerem Stromdurchgang zu erhalten ist, der Fall ein, daß die Kathode bereits von der Zeit ab versagte, zu der dies Ziel erreicht war. Bei den Versuchen, diesem Mangel abzuhelfen, habe ich schließlich nach vielerlei Abänderung der Kathode die auf folgende Weise hergestellte Form als besonders brauchbar gefunden:

In dem Einschnitte der Stahlelektrode wird ein Platindraht festgeklemmt und an dessen unterem Ende ein 5 mm breites und etwa doppelt so langes Platinblech nach Art einer Fahne festgenietet, das dann spiralförmig zu einem engen Röhrchen zusammengedreht wird. Durch wiederholtes Eintauchen in die Salzlösung und Ausglühen im Bunsenbrenner wird dieses mit Oxyd überdeckt, das zum Schlusse auf der Außenseite entfernt wird, so daß das Innere des Röhrchens größtenteils von den Oxyden erfüllt ist. Man kann auch das Spiralröhrchen ersetzen durch einen Zylinder von etwas dickerem Platinblech.

Um ein gutes Funktionieren der Röhre zu erzielen und vor allem die Glimmlichtentladung zu vermeiden, bei deren hohem Kathodenfall sich das Kathodenmetall stark erhitzt und zerstäubt, kommt es darauf an, die Kathode recht heiß zu erhalten und möglichst vor Wärmeableitung zu schützen. Herr Jungjohann erreichte dies — freilich auf Kosten der Brenndauer der Röhre — durch Verkleinerung des möglichst dünnen Oxydbleches, das mittels eines dünnen Platindrahtes mit der Stahlkathode verbunden war (Jj., Diss. S. 12). Bei der oben beschriebenen Form wirkt die auf einen kleinen Raum konzentrierte verhältnismäßig große Oxydmasse als schlechter Wärmeleiter, und die auf diese Weise hergestellte Kathode bewährte sich vorzüglich als Dauerkathode.

Eine andere Kathodenform, die sich bei Gefahr starker Zerstäubung (vgl. S. 191) als vorteilhaft erwies, fand bei den Messungen in Sauerstoff Verwendung. Hierbei diente ein dünner, zu einer

engen Spirale gedrehter Platindraht als Träger des Calcium- und Bariumoxyds.

Nachdem ich, um ein gutes und dauerndes Funktionieren der Kathode zu erzielen, alle erdenklichen Abänderungen getroffen habe, kann ich meine Erfahrungen darüber durch die Bemerkung zusammenfassen, daß für meine Absichten die erwähnten Formen der Zylinder- und Platindrahtkathode am vorzüglichsten geeignet waren.

Das Calcium- und Bariumoxydgemisch durch Nernstfaden-, Auermasse oder anderes Material wie Kupfer-, Zer-, Thoroxyd zu ersetzen oder einen Nernstfaden an Stelle des zerstäubenden Platins zu verwenden, erwies sich als unvorteilhaft.

Die Trübung der Kapillaren in der Glühhitze bei überschüssig an der Kathode vorhandenem Oxyd (Jj., Diss. S. 12) kam bei dem Gebrauch in Längsdurchschnitt nicht in Betracht. Zudem war es nicht möglich, eine solche Trübung, die sich bei der zumeist hohen Temperatur der Kapillaren im Laufe der Zeit auch schon von der Außenseite her einstellte, zu vermeiden.

Wie mir die Firma Heraeus mitteilte, handelt es sich hierbei um eine Entglasung des geschmolzenen Bergkristalls, die bei länger andauernder Erhitzung des reinen, durchsichtigen Quarzglases auf Temperaturen um 1200° einzutreten pflegt und im allgemeinen von der Oberfläche her einsetzt, wo sie durch Fingerabdrücke, Staubteilchen und sonstige schwer vermeidbare Verunreinigungen bei entsprechend hoher Erhitzung wesentlich beeinflußt und gefördert wird. Der genannten Firma gelang es stets, beim Durchglühen der Entladungsröhre vor dem Gebläse und durch möglichst hohes Erhitzen des Materials der Kapillaren ihre frühere Durchsichtigkeit wiederzuverschaffen. Ein analoges Verhalten zeigen bekanntlich gewisse Glassorten, bei denen eine durch längeres Erhitzen im Gebläse eintretende Entglasung durch starkes Durchglühen rückgängig gemacht werden kann.

„Zündung" der Röhren.

Das „Anzünden" der geschilderten Röhren geschah — wie bereits kurz erwähnt wurde — entweder mit Hilfe des Induktionsstoßes eines kleinen Induktoriums oder durch Annähern oder Entfernen eines geriebenen Hartgummistabes (Jj., Diss. S. 9ff.). Da bei der letzteren Methode das Einsetzen der Entladung — wie auch Würschmidt bemerkt[12]) — nicht etwa auf elektrostatischer Wir-

kung beruht, sondern sich nur bei Änderung des elektrischen Feldes bemerkbar macht, liegt es nahe, die Erscheinung in Verbindung zu bringen mit der bekannten Tatsache,[13]) daß stark evakuierte Röhren beim Annähern oder Entfernen eines geriebenen Stabes aufleuchten. In der Tat ließ sich nachweisen, daß die Röhren erst bei solchem Druck zündeten, bei dem sie, auch ohne daß Potential anlag, aufleuchteten, sowie in der Nähe ein geriebener Hartgummistab bewegt wurde. Liegt nun Potential an, so ist diese plötzliche Ionisation Grund zu einer leuchtenden Vorentladung. Diese hat in den meisten Fällen Glimmlichtbildung im Gefolge, durch deren hohen Kathodenfall das Platinblech genügend erhitzt wird, um Elektronenemission der Metalloxyde und im Anschlusse daran Herabsetzung des Kathodenfalls und eine selbständige Entladung zu veranlassen, die ein Mittelding darstellt zwischen Bogen- und Glimmentladung und „in mancher Beziehung dem Bogen unter vermindertem Druck gleicht, den Hagenbach[14]) beschrieben hat und in den sie sich durch Steigerung der Stromstärke kontinuierlich überführen läßt" (Konen und Jungjohann; vgl. Anm. 1, II).

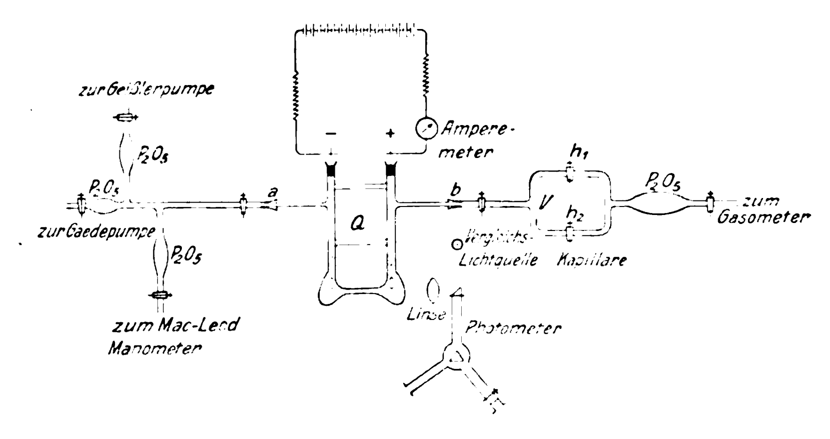
II. Versuchsanordnung.

Da die Quarzglas-Entladungsröhren mit einem zweiten Ansatzrohr versehen worden waren (vgl. S. 171), war es notwendig, die von Herrn Jungjohann übernommene Anordnung in der Zusammensetzung der Apparate (Jj., Diss. S. 17) abzuändern. Die in der Figur 2 gegebene Skizze soll die Neuanordnung der Apparate veranschaulichen. Das Entladungsrohr *Q* aus Quarzglas steht durch Glasschliffe bei *a* und *b* in Verbindung mit der Evakuierungsvorrichtung auf der einen und der Gaszuleitung auf der anderen Seite. Eine größere Anzahl von Phosphorpentoxydgefäßen dient zum Fernhalten von Feuchtigkeit aus der Entladungsröhre. Zum Evakuieren war sowohl eine Gaedepumpe wie auch eine Geißlerpumpe angeschlossen.

Strömende Gase.

Zwecks Herstellung reiner Spektren mußte von dem gewöhnlich in der Spektroskopie zur Anwendung gelangenden Verfahren Abstand genommen werden. Nach den von Paschen und Travers gegebenen bewährten Vorschriften über die Behandlung von Spektralröhren erzielte man zwar Spektren, die zu einer oder mehreren photographischen Aufnahmen hinreichend

rein und konstant waren, die jedoch bei den hohen Stromdichten nicht lange genug von störenden Verunreinigungen frei blieben, um einwandfreie photometrische Messungen und Vergleiche zu ermöglichen. Wegen der verwendeten Quarzglas-Entladungsröhren war es ausgeschlossen, gefettete Schliffe und Hähne oder zur Einführung der Elektroden Quecksilberdichtungen zu vermeiden. Ferner zeigte sich, ganz abgesehen von Druckänderungen bei großen Temperaturunterschieden, daß Kapillare und Elektrodenmaterial stark erhitzt wurden, wobei letzteres fortgesetzt Kohleverbindungen und besonders Wasserstoff ins Vakuum abgibt, der auch jedenfalls aus zersetzter Luftfeuchtigkeit durch die heiße Kapillare ins



Figur 2.

Innere diffundiert. In der Tat ließ sich photometrisch verfolgen, daß z. B. die Strahlung einer Linie unmittelbar nach mühevoller und umständlicher Erzielung eines reinen Spektrums — soweit ein solches nach gewöhnlichem Verfahren überhaupt erreichbar war — überaus inkonstant war, indem sich alsbald die von Herrn Jungjohann diskutierten störenden Verunreinigungen (Jj., Diss. S. 13ff.) bemerkbar machten. Alles das war Grund, eine Methode zu verwenden, durch die fortgesetzt neues Gas in die Entladungsröhre einströmt und Verunreinigungen beständig fortgeführt werden.[15]) Die zu diesem Zwecke getroffenen Anordnungen mögen zunächst geschildert werden. Die in die Gaszuleitung eingeschaltete Vorrichtung *V* (vgl. Figur 2) bestand aus zwei parallel verlaufenden Glasröhren, nämlich einer weiteren sowie einer kapillaren Röhre, die mit

je einem Hahne (h_1, h_2) versehen waren; sie dienten zu folgendem Zwecke:

Nachdem vor Einführung eines Gases sämtliche Teile sorgfältig gereinigt und getrocknet waren, wurden die zur Aufnahme von Phosphorpentoxyd bestimmten Gefäße neu beschickt und das ganze System unter Öffnung der beiden Hähne h_1 und h_2 bis an den zum Gasometer gehörigen Hahn scharf evakuiert. Alsdann wurde wiederholt mit dem Füllgase durchgespült, wiederum mehrfach unter Erwärmung der Rohrwandungen — zwecks Abgabe adsorbierter Gase — scharf evakuiert und endlich nach Schließung von h_1 und h_2 die Gaszuleitung, die von dieser Zeit ab mit dem Gasometerinhalt in offener Verbindung blieb, bis an die Hähne h_1 und h_2 mit dem Gase gefüllt. Läßt man nun die Gaedepumpe fortwährend in Betrieb, so kann man durch entsprechende teilweise Öffnung des Hahnes h_2 der kapillaren Röhre erreichen, daß stetig neues Gas durch die Entladungsröhre strömt.

Vor dem Durchströmenlassen wurde die Entladung eingeleitet und durch Anwendung hoher Stromstärken Entladungsrohr und Elektroden möglichst stark erhitzt, wobei fortgesetzt evakuiert wurde. Auf diese Weise erhielt man in verhältnismäßig kurzer Zeit im strömenden Gas ein Spektrum, in dem störende Verunreinigungen auf ein Minimum reduziert waren. Über die so erreichte Reinheit der untersuchten Spektren soll bei den einzelnen Gasen berichtet werden. Erwähnt sei an dieser Stelle, daß auf dem geschilderten Wege Quecksilberdampf und Kohlenoxyd ohne alle Umständlichkeiten — wie Kühlung mit flüssiger Luft unter Verwendung von Kohle — völlig unschädlich gemacht und ausgeschaltet wurden.

Bezüglich der Druckverhältnisse im Entladungsrohr bei strömendem Gas möge folgendes bemerkt werden: Die Zufuhr neuen Gases war zunächst kontrollierbar durch Beobachtung der Gasblasen, die in einem dem Gasometer vorgeschalteten Schwefelsäuregefäß aufstiegen. Während jedoch hier das Nachströmen unstetig war, wurde stetiges Einströmen in den Quarzapparat mit Hilfe der passend gewählten Kapillaren erzielt und durch die bereits erwähnte teilweise Öffnung des zugehörigen Hahnes reguliert. Da das Entladungsrohr wegen der zwischengeschalteten Glasfedern und der zugehörigen großen Phosphorpentoxydgefäße mit einem verhältnismäßig großen Vakuum in Verbindung stand, machten sich Druckschwankungen wegen des ruckweisen Arbeitens der Gaedepumpe kaum bemerkbar.

Niedrige Drucke konnten mit einem Mac-Leod-Manometer bestimmt werden, höhere Drucke wurden vom Beobachtungsplatze aus mit einem Fernrohr an dem zugehörigen Barometerrohr abgelesen. Es zeigte sich, daß erst bei hohen Drucken (oberhalb 10 mm) die Schwankungen derart stark wurden, daß auf das Durchströmenlassen verzichtet werden mußte; für jede Messungsreihe wurde aber dann eine neue Gasfüllung vorgenommen, wobei der beschriebenen Vorkehrungen wegen die früheren Druckverhältnisse leicht und schnell wiederhergestellt werden konnten.

Elektrizitätsquelle. Widerstände. Messinstrumente.

Als Stromquelle diente die aus den Mitteln der Hittorfstiftung beschaffte Akkumulatorenbatterie von 420 Elementen, die hintereinandergeschaltet entweder allein, oder mit der Netzspannung von 440 Volt in Serie geschaltet zur Verwendung gelangten (Jj., Diss. S. 16).

Die Stromstärke wurde mit einem Universalgalvanometer von Siemens & Halske gemessen und durch Asbestgitter-Widerstandsbänder der Firma Schniewindt in Neuenrade und durch Schieberrheostaten reguliert.

Messungen der Klemmspannung, wie sie Herr Jungjohann mit einem geeichten Elektroskop angestellt hat, wurden nicht vorgenommen. Da bei den verwendeten hohen Stromdichten die Potentialverhältnisse noch nicht untersucht und Verlauf und Größe des Potentialgradienten in der positiven Säule experimentell noch nicht ermittelt sind,[16]) erschien es als unsicher, auf dem Wege der Extrapolierung bei den bisher vorliegenden Messungen Kathoden- und Anodenfall, und mit ihnen den Potentialgradienten und weiterhin den Energieverbrauch pro Volumeinheit in der positiven Säule abzuschätzen (Jj., Diss. S. 14).

Photometer. Vergleichslichtquelle.

Als Vergleichslichtquelle diente eine Nernstlampe, als Photometer ein Krüssscher Universalapparat mit symmetrischem Doppelspalt nach Vierordt. Bezüglich weiterer Vorrichtungen und der beim Photometrieren berücksichtigten Grundsätze verweise ich auf die Arbeit von Jungjohann (Jj., Diss. S. 16 f.). Bemerkt sei nur noch, daß bei erforderlicher meßbarer Abschwächung von Licht-

intensitäten außer Rauchgläsern engmaschige Drahtgitter zur Verwendung gelangten.

Es zeigte sich nämlich, daß trotz entgegengesetzter Behauptung (Jj., Diss. S. 17) die zur Verfügung stehenden Rauchgläser den Fehler selektiver Absorption hatten. Versuche mit zwei Nernstlampen ergaben für Licht im roten, gelben, grünen, blauen Spektralgebiet als Absorptionskoeffizienten 0,69; 0,82; 0,72; 0,76, also ein Absorptionsmaximum für gelbes Licht. Wurden daher Rauchgläser benutzt, so mußte in jedem einzelnen Fall der Absorptionskoeffizient ermittelt werden. Von diesem Umstande kann man sich freimachen, indem man, ähnlich wie das zum Zwecke meßbarer Abschwächung von Sternbildern[18]) bei photographisch-astronomischen Aufnahmen geschieht, ein Drahtgitter unmittelbar vor der Linse anbringt, die das Bild der Lichtquelle auf den Spalt projiziert. Wo nicht mit parallelem Lichtbündel gearbeitet wird, ist es dabei wegen der Abhängigkeit der Absorption vom Auffallswinkel der Lichtstrahlen erforderlich, daß Lichtquellen, Linse und Spalt dieselbe Stellung zueinander einnehmen. Zur Messung des Absorptionskoeffizienten wurde daher die Entladungsröhre durch eine Nernstlampe ersetzt, die sich in derselben Entfernung von der Linse befand. Wo es galt, größere Lichtschwächung zu erzielen, wurden zwei gleiche Gitterstücke in gekreuzter Stellung unmittelbar aufeinander befestigt. Außer dem Vorteil, daß solche Gitter selektive Absorption nicht zeigen, haben sie noch den Vorzug bequemerer Handhabung gegenüber den Rauchgläsern, die beim Aufsetzen auf den Photometerspalt zuweilen Schwierigkeiten und Umständlichkeiten bereiten.

Messbereich.

Intensitätsmessungen wurden angestellt in den Spektren des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Kohlenoxyds, einmal, um unter wesentlich verbesserten Versuchsbedingungen vor allem in reinen Gasspektren die Resultate Jungjohanns nachzuprüfen (Wasserstoff und Kohlenoxyd), dann aber auch, um das Verhalten des zweiten Wasserstoffspektrums (Viellinienspektrums) zu untersuchen und im Sauerstoff, in dem Herr Jungjohann nur einige vorläufige Messungen angestellt hat, den Intensitätsverlauf der Linien innerhalb der einzelnen Serien zu bestimmen. Bei Gasdrucken bis zu etwa 14 mm wurde die Stromstärke variiert in den Grenzen 100—1000 Milli-

ampere, so daß für die Kapillare von etwa 3 mm lichter Weite folgende Stromdichten in Betracht kommen:

Stromstärke in Milliampere	Stromdichte in Ampere pro qcm
100	1,4
200	2,8
300	4,2
400	5,6
500	7,1
600	8,5
700	9,9
800	11,3
900	12,7
1000	14,0

Nach unten war der Meßbereich begrenzt durch Einsetzen von Glimmentladung bei niedrigem Druck (unterhalb 0,5 mm) und geringer Stromstärke. Bei Drucken von etwa 14 mm setzte im allgemeinen die Entladung aus, falls die Klemmspannung 880 Volt betrug; lagen 1320 Volt an, so ließ sich der Druck bis auf etwa 40 mm und darüber hinaus erhöhen, wobei jedoch die starke Wärmeentwicklung länger dauernde Messungen für Drucke oberhalb 14 mm unmöglich machte.

Für das Stromstärkeintervall war die obere Grenze gegeben durch die starke Erhitzung von Kapillare und Anode, die bei höherem Drucke bereits bei mittlerer Stromstärke (0,5 Ampere) lebhaft glühten.

Daß die Messungen in völlig verdunkeltem Raume vorgenommen wurden, die Entladungsröhren abgeblendet waren und sämtliche Instrumente bequem vom Beobachtungsplatze aus gehandhabt werden konnten, sei nebenbei bemerkt.

III. Messungen.

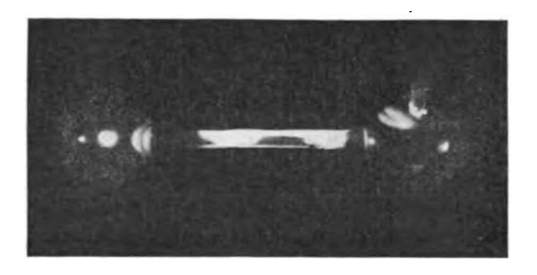
1. Wasserstoff.

Bei strömendem Gas, das durch Entwicklung aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure im Kippschen Apparat hergestellt und durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet wurde, war es leicht, ein sehr reines Wasserstoffspektrum zu erhalten, in dem z. B. keine Spur der grünen Quecksilberlinie oder störender Kohlenoxydbanden zu bemerken war.

Bei angelegter Potentialdifferenz von etwa 880 Volt (Akkumulatorenbatterie) setzte die Entladung leicht ein, und es bewährte

sich hier die oben (S. 173) geschilderte Zylinderkathode durch gutes und dauerndes Funktionieren. Trotz des durchströmenden Gases war die Entladung ruhig und stetig, ein Zeichen für den konstanten Druck in der Röhre.

Während sich auf der Anode (vgl. Figur 3)[19]) wieder die bereits von Herrn Jungjohann (Jj., Diss. S. 15) erwähnten kleinen, leuchtenden Flecke bemerkbar machen, „deren Anzahl" — und übrigens auch Größe — „von Druck und Stromstärke abhängen", und deren Auftreten unter ähnlichen Bedingungen neuerdings auch von Fabry und Buisson[20]) beschrieben worden ist, zeigt sich der Kathodenzylinder unten von einer, der Größe nach ebenfalls von der Stromstärke abhängigen Aureole überwölbt, die das Spektrum des leuch-



Kathode Anode

Figur 3. Entladung in Wasserstoff.

tenden Gases zeigt und in der, besonders bei höheren Stromstärken, neben einigen Linien des Calciums und Bariums die Oxydbanden der beiden Metalle auftreten, Linien und Banden, die im allgemeinen im Spektrum der von der Anodenseite her in Längsdurchsicht beobachteten Kapillaren nicht zu bemerken waren (Jj., Diss. S. 12).

Im Spektrum der Kapillaren tritt neben dem Serienspektrum deutlich auch das zweite Wasserstoffspektrum (Viellinienspektrum) hervor, doch überwiegt ersteres das letztere bedeutend an Intensität, ein Umstand, der — wie unten auszuführen sein wird — den photometrischen Vergleich in den beiden sehr erschwert.

Eine erste Untersuchungsreihe galt dem Verhalten der einzelnen Serienlinien bei verschiedenen Drucken. Mit Hilfe von Rauchgläsern oder Absorptionsgittern (vgl. S. 179) wurde die Intensität von H_α, H_β, H_γ, H_δ bei mittlerer Stromdichte mit der der entsprechenden Spektralstelle der Vergleichslampe möglichst gleichgestellt und für konstanten Druck die Intensitätsabhängigkeit von der Stromstärke be-

stimmt. Da hierbei die Linien einzeln untersucht und der Intensitätsunterschiede wegen für jede einzelne Linie die Untersuchungsbedingung abgeändert wurde, ist aus den erhaltenen Tabellen kein Rückschluß zu ziehen auf das gegenseitige Verhalten von $H_\alpha : H_\beta : H_\gamma : H_\delta$, dessen Bestimmung weiteren Versuchsreihen vorbehalten bleiben sollte. Die Resultate der Messungen sind durch die folgenden Tabellen und Kurven wiedergegeben.

Abhängigkeit von der Stromstärke.

(Intensitäten bezogen auf Nernstlampe.) Klemmspannung 880 Volt.

Tabelle 1. H_α.

Milliampere	3,2 mm	6,2 mm	9,2 mm	12,2 mm
200	0,523	0,317	0,24	0,18
300	0,837	0.49	0,343	0,29
400	1,117	0,803	0,617	0,493
500	1,385	1,095	0,955	0,865
600	—	—	1,24	1,14
700	1,96	1,70	—	1,38

Tabelle 2. H_β.

Milliampere	3 mm	7 mm	10 mm	14 mm
200	0,387	0,267	0,21	0,13
300	0,66	0,478	0,325	0,235
400	0,98	0,753	0,485	0,397
500	1,318	1,157	0,80	0,70
600	1,684	1,465	1,11	0,935
700	1,957	1,72	1,335	—

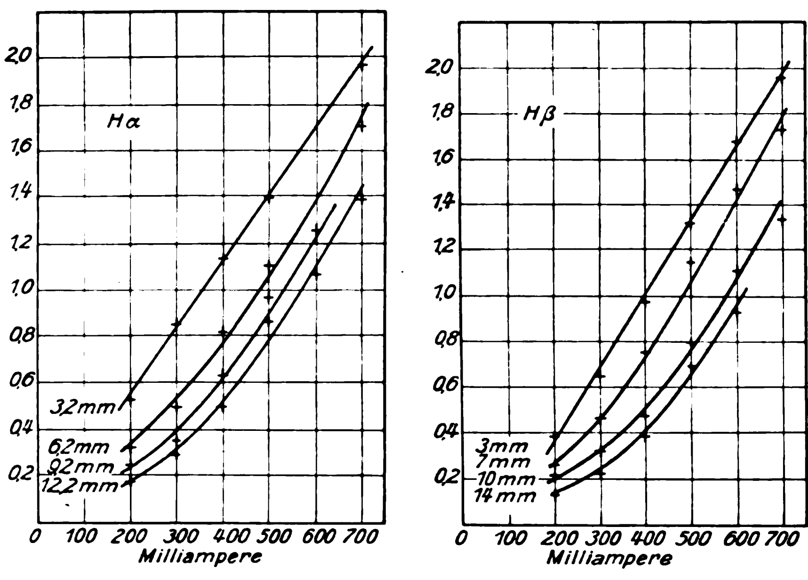
Tabelle 3. H_γ.

Milliampere	2,4 mm	6 mm	10 mm	13 mm
200	0,527	0,31	0,217	0,18
300	0,88	0,522	0,39	0,30
400	1,215	0,814	0,633	0,444
500	1,465	1,195	0,975	0,757
600	1,828	1,407	1,26	1,00
700	2,247	1,72	1,50	—

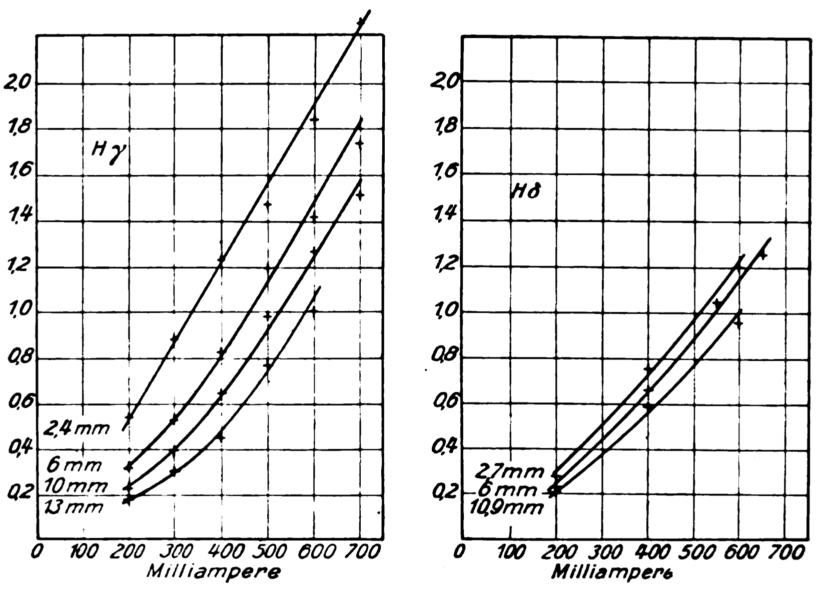
Tabelle 4. H_δ.

Milliampere	2,7 mm	6 mm	10,9 mm
200	0,275	0,23	0,22
400	0,743	0,66	0,588
550	—	1,03	—
600	1,191	—	0,947
650	—	1,24	—

Abhängigkeit von der Stromstärke (Figuren 4—7).



Figur 4. Figur 5.

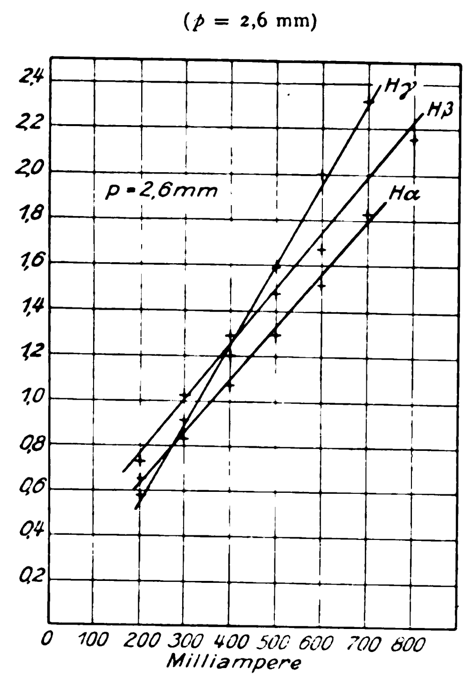


Figur 6. Figur 7.

Sieht man von der Linie H_δ ganz ab, für die wegen der Schwierigkeit des Photometrierens die Resultate zu ungenau werden, so zeigt sich, daß bei niedrigen Drucken (bis zu etwa 3 mm) die Intensität von H_α, H_β, H_γ linear mit der Stromstärke zunimmt, bei höheren Drucken dagegen schneller als diese anwächst. Während z. B. bei Steigerung der Stromstärke von 300 auf 700 Milliampere die Intensität von H_α bei 3,2 mm um das 2,3fache wächst, geschieht


Abhängigkeit von der Stromstärke.

(p = 2,6 mm)



Figur 8.

dies Anwachsen bei 6,2 mm um das 3,5fache, bei 12,2 mm um das 4,8fache des Betrages bei 300 Milliampere. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei H_β und H_γ. Ob dabei für einen bestimmten Druck die Intensität bei Linien kürzerer Wellenlängen etwa schneller wächst als bei solchen größerer Wellenlängen, geht, wie oben ausgeführt, aus diesen Tabellen noch nicht hervor. Um hierüber Aufschluß zu erhalten, mußten H_α, H_β, H_γ unmittelbar hintereinander gemessen werden. Die Tabellen 5 und 6 geben mit den zugehörigen graphischen Darstellungen solche Versuchsreihen wieder (Figur 8 u. 9).

Tabelle 5.

(p = 2,6 mm.

Milliampere	H_α	H_β	H_γ
200	0,645	0,72	0,585
300	0,819	1,01	0,908
400	1,055	1,28	1,187
500	1,293	1,47	1,577
600	1,50	1,66	1,993
700	1,81	1,957	2,31
800	—	2,14	—

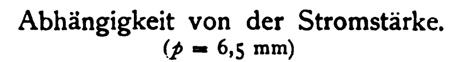
Tabelle 5a.

Milliampere	H_α	H_β	H_γ
200	1	1	1
300	1,27	1,40	1,55
400	1,64	1,78	2,03
500	2,00	2,04	2,70
600	2,33	2,31	3,41
700	2,81	2,72	3,95
800	—	2,97	—

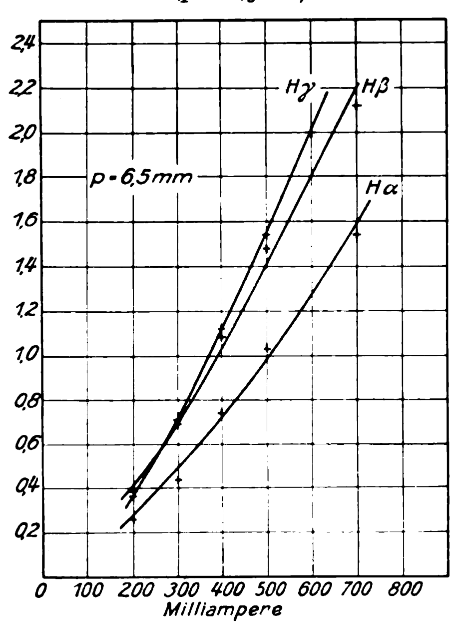
Bei einem Drucke von 2,6 mm (Tabelle 5) zeigen die Intensitäten von H_α und H_β ziemlich gleiches Anwachsen, die Kurve für H_γ schnelleres Ansteigen mit der Stromstärke, was auch in den Zahlenreihen der Tabelle 5a zum Ausdruck gelangt, die man erhält, indem man die Intensitäten für 200 Milliampere gleich 1 setzt.

Dasselbe gilt für den Druck 6,5 mm (Tabellen 6, 6a); doch treten hier die Verschiedenheiten weniger stark hervor. Messungen bei anderen Drucken ergaben ähnliche Resultate, wie ja auch nach den auf S. 182f. mitgeteilten Messungen nicht anders zu erwarten war.

Die Unterschiede im Anwachsen der Intensität der drei gemessenen Serienlinien mit der Stromstärke treten nach den obigen Messungen besonders bei niedrigen Drucken (2,6 mm) hervor und verschwinden bei höheren in dem zur Verfügung stehenden Meßintervall unter Umständen ganz innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler. Die vorliegenden Messungen machen es daher nur wahrscheinlich, daß die Wasserstoffserie qualitativ ein ähnliches Verhalten zeigt, wie das Spektrum des schwarzen Körpers bei steigender Temperatur, vorausgesetzt, daß quantitative Absorptionsmessungen dies Ergebnis sicherstellen und dartun, daß nicht etwa Verschiedenheiten der Absorption für H_α, H_β, H_γ Ursache sind zu obigem Resultat für die Emission einer 6 cm langen Schicht lumineszierenden Wasserstoffs (vgl. S. 201f.).



Abhängigkeit von der Stromstärke.
(p = 6,5 mm)



Figur 9.

Tabelle 6.

(p = 6,5 mm.)

Milliampere	H_α	H_β	H_γ
200	0,257	0,385	0,372
300	0,432	0,687	0,695
400	0,73	1,087	1,115
500	1,023	1,468	1,533
600	—	—	1,997
700	1,535	2,105	—
800	—	—	—

Tabelle 6a.

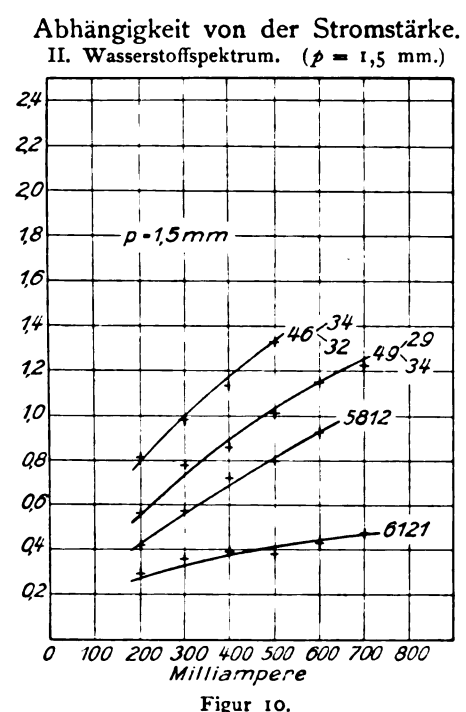
Milliampere	H_α	H_β	H_γ
200	1	1	1
300	1,68	1,78	1,87
400	2,80	2,82	3,00
500	3,98	3,81	4,12
600	—	—	5,37
700	5,97	5,47	—
800	—	—	—

II. Wasserstoffspektrum.

Messungen im zweiten Wasserstoffspektrum (Viellinienspektrum) waren schwieriger auszuführen, als das anfangs den Anschein er-

weckte. Zunächst mußte der verhältnismäßig geringen Intensität wegen das Licht der Vergleichslampe durch eine vorgesetzte Mattscheibe geschwächt werden. Sodann war es zwecks Orientierung unter den zahllosen Linien erforderlich, eine größere Dispersion zu wählen, wodurch jedoch der verfügbaren Glasprismen wegen keineswegs etwa eine vollständige Auflösung des zweiten Wasserstoffspektrums erreicht werden konnte. Da zudem die Spaltbreite zum Photometrieren hinreichend groß genommen werden mußte, beziehen

Abhängigkeit von der Stromstärke.
II. Wasserstoffspektrum. (p = 1,5 mm.)



Figur 10.

sich die Messungen nicht auf einzelne Linien, sondern auf ganze Spektralgebiete, und es sind hierbei dieselben hypothetischen Voraussetzungen zu machen, wie beim Photometrieren in Bandenspektren (Konen und Jungjohann, vgl. Anm. 1, I; Jj., Diss. S. 55ff.), bei dem ebenfalls eine Reihe benachbarter Linien durch hinreichende Spaltöffnung zu einem homogenen Felde vereinigt werden muß und nur der hierdurch erzielte Integraleffekt bestimmt werden kann.

Die Messungen wurden vorgenommen bei 1,5 mm, einem Drucke, bei dem das Viellinienspektrum hinreichende Intensität besaß und im strömenden Wasserstoff am leichtesten Konstanz der Druckverhältnisse im Entladungsrohr zu erzielen war.

Die Tabelle 7 gibt mit der zugehörigen graphischen Darstellung (Figur 10) eine solche Versuchsreihe wieder, aus der hervorgeht, daß die Intensität des zweiten Wasserstoffspektrums langsamer steigt als die Stromstärke.

Tabelle 7.

(p = 1,5 mm.)

Milliampere	6121	5812	$49<^{29}_{34}$	$46<^{32}_{34}$
200	0,288	0,418	0,566	0,804
300	0,360	0,574	0,787	0,992
400	0,393	0,716	0,861	1,139
500	0,383	0,80	1,017	1,325
600	0,434	0,927	1,146	—
700	0,478	—	1,224	—

Tabelle 7a.

Milliampere	6121	5812	$49<^{29}_{34}$	$46<^{32}_{34}$
200	1	1	1	1
300	1,25	1,37	1,39	1,23
400	1,36	1,71	1,52	1,42
500	1,33	1,91	1,80	1,65
600	1,51	2,22	2,02	—
700	1,66	—	2,16	—

Vergleich mit anderen Messungen.

Handelt es sich darum, die gefundenen Resultate denen anderer Beobachter gegenüberzustellen, so ist ein Vergleich nur mit solchen Arbeiten am Platze, die unter ähnlichen Versuchsbedingungen gemacht wurden. Zumeist sind die bisher vorliegenden Messungen im Wasserstoff mit disruptiver Entladungsform[21]) angestellt und unterliegen daher den in der Einleitung erhobenen Bedenken. Wo Gleichstrom[22]) verwendet wurde, besaßen die benutzten Hochspannungsbatterien zu geringe Kapazität. Die Messungen umfassen daher nur einen kleinen Meßbereich (Maximum 6 Milliampere). Indem ich die erwähnten Arbeiten aus dem Gesichtskreise der Betrachtung ausscheide und bezüglich ihrer Kritik auf die erwähnte Arbeit des Herrn Kyll verweise, kommen nur noch wenige in Betracht, deren Resultate entsprechenden Meßbereiches und ähnlicher Versuchsbedingungen wegen einen unmittelbaren Vergleich mit denen der vorliegenden Untersuchung ermöglichen.

Zunächst ist zu konstatieren, daß meine Messungen zu anderen Resultaten führen als die von Jungjohann in demselben Meß-

bereich angestellten. Dies ist hauptsächlich auf die Verunreinigungen zurückzuführen, die bei der hohen Temperatur der Kapillaren und der Anode in den geschilderten Quarzglas-Entladungsröhren bei nichtströmendem Gas unvermeidlich sind (vgl. S. 170, 175f.). Die Abweichungen betreffen vor allem das Verhalten der Linie H_γ, deren Intensität nach Jungj. bei allen von ihm untersuchten Drucken (1,7 mm, 4,8 mm, 14 mm) linear mit der Stromstärke anwächst, was in Wirklichkeit nicht der Fall ist.

Mit Gleichstrom unter Benutzung von Wehneltröhren und Heizkathode hat Geiger[23]) unter anderem auch Strahlungsmessungen ausgeführt, im Wasserstoff aber nur die Intensitätsänderung von H_α bei 0,21 mm und 0,34 mm Druck photometrisch bestimmt und ebenfalls geradliniges Ansteigen mit der Stromstärke gefunden. Bei 3,5 cm Weite des von ihm benutzten Entladungsrohres hat der Meßbereich 0,2—1,14 Ampere, der ihm zur Verfügung stand, weniger Bedeutung, wenn man die Umrechnung in Stromdichte vornimmt (vgl. Kyll, S. 14).

Die neuesten Intensitätsuntersuchungen im Wasserstoffspektrum sind von Nutting und Tugman[24]) angestellt worden. Sie wurden unter Verwendung von Wechselstrom und Entladungsröhren mit Porzellankapillaren von 3 mm Durchmesser und 30 mm Länge bei 1 mm Gasdruck ausgeführt und erstrecken sich über einen Meßbereich von 20—440 Milliampere. Die Resultate ihrer Messungen stehen nicht im Einklange mit den oben gegebenen, was auf die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen zurückzuführen sein dürfte, die zu folgenden Bemerkungen Anlaß gibt:

1. Da die Gasemission in hohem Grade abhängig ist von den elektrischen Bedingungen der Erregung und sich der Einfluß der damit zusammenhängenden Variablen der Kontrolle entzieht, ist es — wie in der Einleitung näher ausgeführt wurde — erforderlich, die einfachste Entladungsform, Gleichstrom, zu quantitativen Bestimmungen der Emissionsintensität zu verwenden.

2. Um dem photometrischen Vergleiche eines diskontinuierlichen Spektrums mit dem einer Temperaturstrahlung, der theoretisch nicht einwandfrei ist, aus dem Wege zu gehen, haben Nutting und Tugman als Vergleichslichtquelle eine zweite, identische Wasserstoff-Entladungsröhre benutzt, die unter konstanten Verhältnissen erregt wurde. Die Nachteile jedoch, die sich aus den Schwierigkeiten ergeben, für eine solche bei Verwendung von Porzellankapillaren in nichtströmendem Gas die Strahlung konstant zu halten, über-

wiegen bei weitem die Vorteile einer solchen Anordnung. Diese versagt zudem gegenüber den Erscheinungen der Linienverbreiterung und Selbstumkehr (vgl. Konen und Jungjohann, Anm. 1, II) ebensosehr wie etwa beim Vergleich mit dem Spektrum einer Nernstlampe.

3. Es erscheint zweifelhaft, ob es möglich ist, in nichtströmenden Gasen die Spektra in Entladungsröhren mit Porzellankapillaren beim Übergange zu hohen Stromdichten von Verunreinigungen frei zu halten. Bei Nutting und Tugman finden sich keine Angaben über die Reinheit des untersuchten Wasserstoffspektrums, und es gelten hier dieselben Erwägungen, die in der vorliegenden Untersuchung zur Verwendung strömender Gase führten (vgl. S. 170, 175 f.).

Nach Nutting und Tugman wächst ganz im Gegensatz zu bisherigen Beobachtungen bei 1 mm Druck die Intensität von H_α schneller als die Stromstärke, während H_β nahezu linear mit ihr und H_γ langsamer wächst als die Stromstärke.

Die Ergebnisse ihrer Messungen im zweiten Wasserstoffspektrum — gemessen wurden von ihnen ebenfalls nicht die einzelnen isolierten Linien, sondern die Spektralgebiete 611, 545, 460 $\mu\mu$ — stimmen mit den meinigen insofern überein, als es sich um langsameres Ansteigen mit der Stromstärke handelt, jedoch konnte das von Nutting und Tugman behauptete Fehlen eines „selektiven (Wellenlängen-)Effektes" nicht nachgewiesen werden.

2. Sauerstoff.

Bei der Entladung in Sauerstoff zeigte sich ebenfalls, daß im strömenden Gas ein reines Spektrum unschwer zu erhalten war. Die nur anfangs auftretenden Kohlenoxydbanden verschwanden nach längerem Durchströmenlassen des elektrolytisch hergestellten Sauerstoffs und es trat ein zum Photometrieren reines und hinreichend lichtstarkes Sauerstoffspektrum hervor.

Die Entladungen sahen graublau aus. Von einer starken Ozonisierung der Luft (Jj., Diss. S. 50), die besonders bei Entladungen in Kohlenoxyd auftritt (vgl. S. 195), war bei Sauerstoff, falls ein reines, kohlenoxydfreies Spektrum vorlag, nichts zu bemerken. Im Spektrum traten am intensivsten die Linien der I. und II. Tripletnebenserie hervor, weniger stark die Linien der I. und II. Paarnebenserie; Linien des elementaren Linienspektrums (Jj., Diss. S. 50) waren nicht vorhanden. Ging man zu höheren Drucken

über, so nahm die Strahlungsintensität der Sauerstofflinien schnell ab und es trat bei etwa 30 mm Druck starke Natriumemission ein, was bei den andern untersuchten Gasen nicht in gleicher Weise zu beobachten war.

Da sich die Eisenanode stark oxydierte — auf diese Oxydation ist auch das Verschwinden des Sauerstoffs aus der Entladungsröhre (Jj., Diss. S. 50) bei nichtströmendem Gas zurückzuführen —, wurde sie ersetzt durch eine solche aus Nickel, die weniger stark angegriffen wurde.

Besonders im Sauerstoff machte sich bei Verwendung von Kathoden aus Platinblech ein intensives Zerstäuben bemerkbar, welches zuweilen sehr stark und nahezu explosiv auftrat. Es handelt sich hier wohl um einen Vorgang, der von Kohlschütter als „Verstäubungsverzug" bezeichnet worden ist und der somit unter Umständen auch bei edlen Metallen stattzufinden scheint.[25]) Weniger stark bemerkbar machte sich diese kathodische Zerstäubung bei Verwendung der auf Seite 173f. geschilderten Platindrahtkathode als Trägerin des Calcium- und Bariumoxyds.

Intensitätsmessungen in Sauerstoff sind selten angestellt worden. Dieselben scheiterten bisher an der großen Empfindlichkeit seines Spektrums gegenüber Verunreinigungen, also an den Schwierigkeiten, reine Sauerstoffspektren von genügender Lichtstärke herzustellen.[26]) Wegen dieser Empfindlichkeit sind bei den in den verwendeten Quarzglas-Entladungsröhren zur Benutzung gelangenden hohen Stromdichten einwandfreie Messungen in nichtströmendem Sauerstoff gänzlich ausgeschlossen.

Wo Messungen vorliegen, sind sie entweder nicht einwandfrei schon wegen Benutzung disruptiver Entladungsform (Zehden, Diss. 1909) oder sie sind in nichtströmendem Gas und nur „vorläufig" ausgeführt und beziehen sich auf Linien verschiedener Emissionszentren (Jj., Diss. S. 50 und 74).

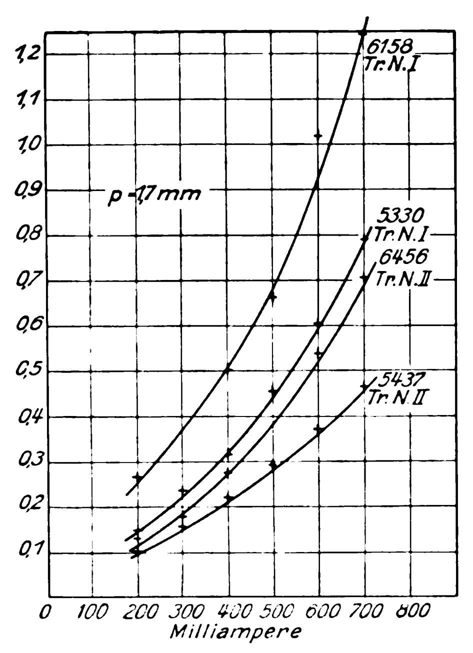
Trotzdem nach dem Vorgange von Kayser[27]) wiederholt auf die Wichtigkeit hingewiesen ist,[28]) Vergleiche nur unter zusammengehörigen Serienlinien anzustellen, ist diese theoretisch ohne weiteres einleuchtende Forderung vielfach auch in neuerer Zeit übersehen[29]) worden. Bevor ich zu den eigentlichen Messungen übergehe, stelle ich daher die Sauerstofflinien — soweit sie für die okularphotometrische Ausmessung in Frage kommen — nach Serien geordnet zusammen.

Tabelle der Sauerstoffserien.

I. Paarnebenserie	II. Paarnebenserie	I. Tripletnebenserie	II. Tripletnebenserie
6046,6	7002	6158	6456
46,3	5959	5330	5437
5555	5512	4968	5020
5299	5275	4773	4803
5146	5130		
5048			

Von allen untersuchten Gasen hatte Sauerstoff die verhältnismäßig geringste Leuchtintensität in der positiven Säule aufzuweisen; dies kam auch im Spektrum in der Weise zum Ausdruck, daß die

Abhängigkeit von der Stromstärke.
Sauerstoff (p = 1,7 mm).



Figur 11.

Linien der Paarnebenserien zu lichtschwach waren, um photometriert werden zu können, und daß aus demselben Grunde innerhalb der beiden Tripletnebenserien jedesmal nur die beiden ersten Glieder der Tabelle photometrierbar waren. Zudem war im Sauerstoffspektrum ein kontinuierlicher Untergrund vorhanden, der von der

stark glühenden Kathode herrührte;[30]) schon daher empfahl es sich, nur solche Linien zu messen, deren Intensität hinreichend überwog, um aus dieser Quelle stammende Fehler vernachlässigen zu können.

Für die erwähnten Glieder der beiden Tripletnebenserien war dies der Fall, und auf sie beziehen sich die in den Tabellen 8 und 9 und zugehörigen graphischen Darstellungen wiedergegebenen Messungen (Figuren 11 u. 12).

Tabelle 8.

(p = 1,7 mm.)

Milliampere	I. Tripletnebenserie		II. Tripletnebenserie	
	6158	5330	6456	5437
200	0,26	0,147	0,135	0,103
300	—	0,233	0,175	0,153
400	0,50	0,322	0,273	0,22
500	0,66	0,45	—	0,289
600	1,017	0,60	0,53	0,368
700	1,247	0,783	0,70	0,463
800	—	—	—	—

Tabelle 8a.

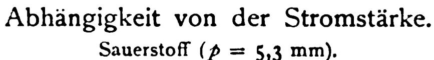
Milliampere	6158	5330	6456	5437
200	1	1	1	1
300	—	1,58	1,30	1,49
400	1,92	2,19	2,02	2,14
500	2,46	3,06	—	2,81
600	3,91	4,08	3,93	3,57
700	4,80	5,33	5,19	4,50
800	—	—	—	—

Tabelle 9.

Milliampere	I. Tripletnebenserie		II. Tripletnebenserie	
	6158	5330	6456	5437
200	0,115	0,105	0,07	0,04
300	—	—	—	—
400	0,315	0,20	0,13	0,11
500	0,53	0,25	0,18	0,14
600	0,765	0,34	0,243	0,19
700	1,01	0,41	0,375	0,23
800	1,183	—	0,46	0,29

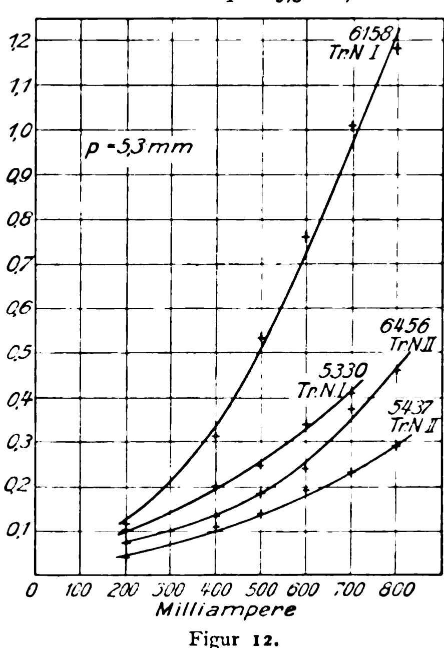
Bei allen untersuchten Drucken wächst die Intensität sämtlicher gemessener Linien schneller als die Stromstärke. Während jedoch bei niedrigem Druck (1,7 mm) dies Anwachsen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler nahezu in gleicher Weise vor sich geht, wachsen bei höherem Druck (5,3 mm) die Intensitäten der

Linien größerer Wellenlängen schneller als die kürzerer, so daß mit steigender Stromstärke (Temperatur) in den beiden Tripletnebenserien eine Verschiebung des Energiemaximums stattfindet, die im Gegensatz zum Verhalten beim Spektrum schwarzer Körper dem roten Teile des Spektrums zugekehrt ist. Auch dies Ergebnis bedarf natürlich noch der Bestätigung durch Absorptionsmessungen (vgl. S. 201 f.).



Abhängigkeit von der Stromstärke.

Sauerstoff (p = 5,3 mm).



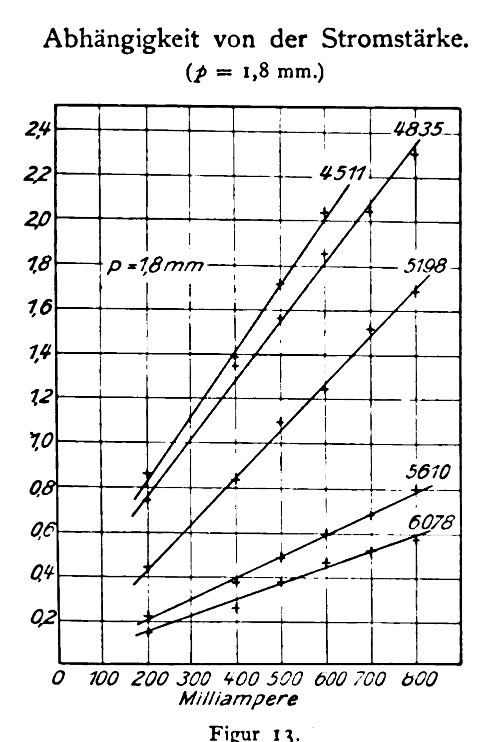
Figur 12.

3. Kohlenoxyd.

Das aus konzentrierter Schwefelsäure und Ameisensäure hergestellte Kohlenoxyd wurde in einem Glasgasometer aufgefangen, durch festes und gelöstes Kaliumhydroxyd von etwa vorhandener Kohlensäure befreit und durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet. Die von Herrn Jungjohann (Jj., Diss. S. 47) erwähnte Zersetzung bei längerem Stromdurchgang und hohen Stromstärken trat, da das Gas an der heißen Anode vorbeistrich und bereits zersetzt zur Lumineszenz gelangte, schon bei mittleren Stromstärken (0,45 Ampere) auf und machte sich ebenso störend bemerkbar wie das von ihm ebenfalls erwähnte schlechte

Funktionieren der Röhre, das er zurückführt auf schlechtes Glühen des Platinbleches und Überziehen der Kathode mit Kohle — ein Aufschäumen der gebrauchten Kathode in Wasser weist übrigens auch auf Karbidbildung hin —. Dem letztgenannten Umstande ließ sich abhelfen durch Erhöhung der Klemmspannung um die 440 Volt der städtischen Netzleitung auf rund 1320 Volt sowie Anwendung der auf Seite 173 beschriebenen Zylinderkathode. Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Gases aber war ein Photometrieren der Kohlenoxydbanden unmöglich; dagegen erwiesen diese sich photometrierbar in dem Spektrum der strömenden Kohlensäure, die aus Marmor und verdünnter Säure im Kippschen Apparat hergestellt und ebenfalls sorgfältig getrocknet wurde.

Abhängigkeit von der Stromstärke.
(p = 1,8 mm.)



Figur 13.

Die Farbe der Entladungen ist bei Kohlenoxyd und bei Kohlensäure bläulich bis weiß. Besonders bei dem erstgenannten Gase macht sich eine starke Ozonisierung der Luft bemerkbar, die weniger störend wirkt, wenn die Kapillare bereits entglast ist (vgl. S. 174).

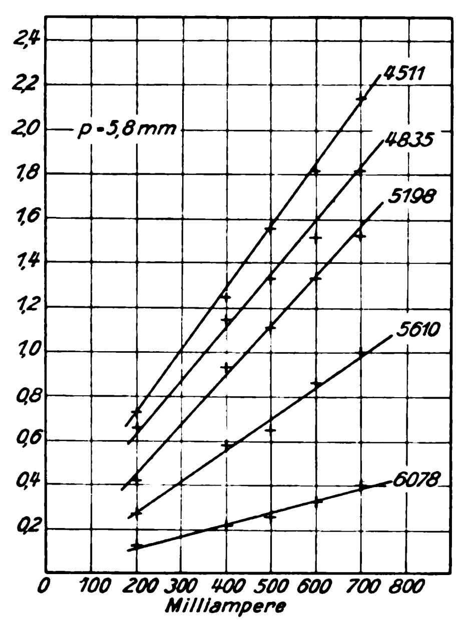
Tabelle 10.

(p = 1,8 mm.)

Milliampere	6078	5610	5198	4835	4511
200	0,143	0,215	0,431	0,739	0,852
300	—	—	—	—	
400	0,26	0,375	0,827	1,340	1,379
500	0,373	0,485	1,095	1,554	1,713
600	0,46	0,59	1,230	1,836	2,023
700	0,512	0,68	1,501	2,034	—
800	0,558	0,793	1,678	2,295	—

Abhängigkeit von der Stromstärke.

(p = 5,8 mm.)



Figur 14.

Tabelle 11.

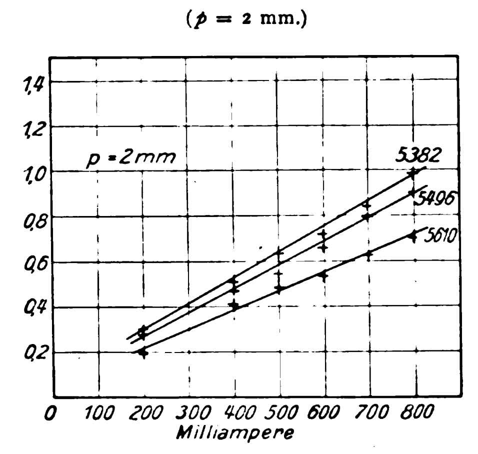
(p = 5,8 mm.)

Milliampere	6078	5610	5197	4835	4511
200	0,123	0,276	0,419	0,66	0,72
300	—	—	—	—	—
400	0,215	0,58	0,931	1,15	1,248
500	0,261	0,649	1,11	1,334	1,56
600	0,334	0,869	1,327	1,513	1,825
700	0,401	1,040	1,536	1,814	2,152
800	—	—	—	—	—

Die durch die Tabellen 10 und 11 mit den zugehörigen graphischen Darstellungen (Figur 15 und 16) wiedergegebenen Meßresultate zeigen, daß die Intensitäten sämtlicher untersuchter Banden bei 1,8 mm und 5,8 mm Gasdruck linear mit der Stromstärke ansteigen.

Messungen innerhalb einer Bande (5610).

(p = 2 mm.)



Figur 15 zu Tabelle 12.

Tabelle 12.

(p = 2 mm.)

Milliampere	5610	5496	5382
200	0,198	0,273	0,298
300	—	—	—
400	0,40	0,457	0,499
500	0,467	0,527	0,615
600	0,517	0,637	0,70
700	0,603	0,768	0,817
800	0,678	0,877	0,958

Dieses lineare Anwachsen gilt nicht allein für die Kanten, sondern wie die Tabelle 12 und die zugehörige Figur zeigen, auch für andere Stellen der betr. Banden. Im vorliegenden Beispiel sind innerhalb der Bande 5610 die Intensitätsänderungen in der Kantengegend sowie an zwei Spektralstellen gemessen, die jedesmal um etwa 114 A.-E. weiter von der Kante entfernt sind.

IV. Schlußbetrachtung.

Eine ausführliche Diskussion der Grundsätze, Hypothesen und Schwierigkeiten, die bei quantitativen Intensitäts- und Energieuntersuchungen in Banden- und Linienspektren in Frage kommen, findet man in der im Eingange erwähnten gemeinsamen Veröffentlichung der Herren Konen und Jungjohann (vgl. Anm. 1, I), sowie in der Jungjohannschen Arbeit (Jj., Diss. S. 52ff.). Indem ich auch bezüglich der Fehlerquellen (Jj., Diss. S. 58ff.) auf diese Publikationen verweise, wären nur noch wenige Bemerkungen in Hinsicht auf die vorliegende Arbeit zu machen.

Da eine Ausmessung mit Bolometer, Thermosäule oder auf photographisch-photometrischem Wege zurzeit noch nicht für die beabsichtigten Zwecke in Betracht kam, war nur die okular-photometrische Methode anwendbar, deren Mängel subjektiver und objektiver Natur in die Beobachtungsfehler eingehen, so daß die gewonnenen Resultate für unsere Kenntnis vom Mechanismus der Lichtemission in Gasspektren nur den Wert roher Orientierung besitzen, wie das bei den meisten Messungen dieser Art vorläufig noch der Fall ist.

Um die Zahl der Beobachtungsfehler nicht zu vergrößern, wurden nur relative Intensitätsbestimmungen angestellt und von einer Korrektion wegen Spaltbreite sowie Umrechnung auf absolutes Maß (Hefnerkerze) und Energie Abstand genommen.

Auf Reinheit der untersuchten Spektren wurde größte Sorgfalt gelegt. Jedenfalls ist es nach den obigen Ausführungen mit Hilfe der Durchströmungsmethode möglich, einmal Verunreinigungen auszuschalten, die — wie beispielsweise Quecksilberdampf — die spektrale Intensitätsverteilung in leuchtenden Gasen erheblich beeinflussen, sodann außer der kleinen Zahl von Serienspektren,[32]) die bisher für die quantitative Untersuchung der Gasemission auf die Frage nach der Anwendbarkeit des Kirchhoffschen Gesetzes hin in Betracht kamen (Wasserstoff, Quecksilber, Helium), auch das des Sauerstoffs diesem wichtigen Studium zugänglich zu machen. Ob in strömenden Gasen schwer vermeidbare Verunreinigungen — wie etwa Wasserdampf — ausgeschaltet werden können, soll demnächst noch spektrographisch nachgeprüft werden.

Im Anschlusse an die vorgelegten Messungen in reinen Gasen wäre die Untersuchung des Verhaltens von Gasgemischen in demselben Meßbereich von Interesse.

Ebenso müßte etwa durch Vergleich in Längs- und Querdurchsicht der Einfluß der Schichtdicke ermittelt werden, und erst durch Absorptionsmessungen und Bestimmung des Verhaltens von $E:A$[33]) ließe sich die wichtige Frage entscheiden, ob das Kirchhoffsche Gesetz wenigstens nach der qualitativen Seite hin auch für Gasspektren Gültigkeit besitzt.

Nun sind quantitative Untersuchungen der Absorption in Linien- und Bandenspektren entsprechend den damit verbundenen experimentellen Schwierigkeiten selten angestellt worden.[34])

Von Gasspektren ist außer dem des Quecksilberdampfes[35]) nur das des Wasserstoffs nach dieser Richtung hin untersucht worden, nachdem die Versuche Hittorfs[36]) und Cantors,[37]) Absorption in elektrisch leuchtendem Wasserstoff nachzuweisen, aus Gründen experimenteller Natur gescheitert waren[38]) und zuerst Pflüger[39]) eine Versuchsanordnung zur Demonstrierung der Umkehrerscheinungen bei H_α und H_β angegeben hat, die sich auch zu quantitativen Bestimmungen des Absorptionsvermögens lumineszierender Gase als geeignet erwies und von Ladenburg[40]) in modifizierter Form einer Reihe von Untersuchungen über Absorption in leuchtendem Wasserstoff zugrunde gelegt wurde. Im Anschlusse an seine Untersuchungen ist Ladenburg zu der Annahme gelangt, daß der Quotient $E:A$ im Bereiche einer Wasserstofflinie nicht konstant sei, sondern variiere, und mithin das Kirchhoffsche Gesetz keine Gültigkeit besitze, eine Annahme, die jedoch auf Widerspruch gestoßen ist.[41])

Mit zwei hintereinandergeschalteten Entladungsröhren und Gleichstrom hat Jungjohann (Jj., Diss. S. 41) einige vorläufige Absorptionsmessungen an H_α angestellt, die jedoch nicht einwandfrei sind, weil sie bei hohen Stromdichten in nichtströmendem Gase angestellt sind und weil die Emissionsröhre zumeist durch eine Nernstlampe ersetzt wurde (Jj., Diss. S. 66). Es ist leicht einzusehen, daß sich die experimentellen Schwierigkeiten dieser Messungen mit zwei hintereinandergeschalteten Entladungsröhren (Jj., Diss. S. 21, 67) erheblich vergrößern, wenn man mit strömendem Gase arbeitet. Ich habe aus diesem Grunde keine Absorptionsmessungen vorgenommen. Da auch bei den verwendeten Entladungsröhren ein quantitativer Vergleich der Emission in Längs- und Querdurchsicht wegen der Trübung des kapillaren Teiles (vgl. S. 174) nicht durchzuführen war, ist hier angenommen, daß bei Berücksichtigung der Absorption in einer 6 cm langen Schicht lumineszierenden Gases die oben

gegebenen Kurven für den Emissionsverlauf von Spektrallinien in ihren gestaltlichen Verhältnissen wesentliche Änderungen nicht erleiden. Diese Einschränkung zeigt zur Genüge die Wichtigkeit der Aufgabe, in elektrisch leuchtenden Gasen quantitative Absorptionsmessungen anzustellen, bei denen im Einklange mit den Ausführungen der vorliegenden Arbeit ebenfalls die Verwendung von Gleichstrom mit großem Stromintervall und strömender Gase gefordert werden muß.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen und Messungen lassen sich in folgender Weise kurz zusammenfassen:

1. Es bestätigt sich die vorteilhafte Verwendbarkeit der von Konen angegebenen Quarzglas-Entladungsröhren für Gleichstrom zur Herstellung von Spektren großer Intensität.

2. Es werden für die Oxydkathode Formen angegeben, mit denen ein gutes und langdauerndes Funktionieren dieser Spektralröhren zu erzielen ist.

3. Es wird die Notwendigkeit erwiesen, bei Verwendung hoher Stromdichten zwecks Erzielung reiner Gasspektren besonders zu photometrischen Messungen von der Durchströmungsmethode Gebrauch zu machen.

4. Es werden die Ergebnisse von Intensitätsmessungen in den Spektren des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Kohlenoxyds mitgeteilt, die in strömenden Gasen angestellt sind und sich auf eine 6 cm lange Schicht lumineszierenden Gases beziehen.

a) Wasserstoff.

In der ersten Wasserstoffnebenserie wächst die Intensität der Linien im allgemeinen schneller als die Stromstärke, wobei ein ähnliches Verhalten zu konstatieren ist, wie im Spektrum des schwarzen Körpers bei steigender Temperatur.

Die Linien des zweiten Wasserstoffspektrums (Viellinienspektrums) wachsen an Intensität langsamer als die Stromstärke.

b) Sauerstoff.

In der ersten wie in der zweiten Tripletnebenserie des Sauerstoffs wächst die Intensität der Linien schneller an als die Strom-



stärke (Temperatur), ohne daß bei niedrigem Druck (1,7 mm) eine Verschiebung des Energiemaximums zu konstatieren ist. Bei höherem Druck (5,3 mm) dagegen findet dabei eine solche Verschiebung statt, die jedoch im Gegensatz zum Verhalten beim Spektrum schwarzer Körper dem roten Teile des Spektrums zugekehrt ist.

c) Kohlenoxyd.

Die Banden des Kohlenoxydspektrums wachsen an Intensität linear mit der Stromdichte an. Dies Ergebnis gilt nicht allein für die Kanten, sondern auch für andere Stellen der betr. Banden.

Die vorstehende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Münster auf Anregung von Herrn Prof. Dr. H. Konen angefertigt, dem ich für vielseitige Unterstützung mit Rat und Tat sowie für das freundliche Interesse, das er ihr stets entgegenbrachte, zu herzlichem Dank verpflichtet bin.

Zur Literaturübersicht.

Die bisher über Intensitäts- und Absorptionsmessungen in Gasspektren veröffentlichten Arbeiten sind wiederholt zusammengestellt worden; man findet sie im Zusammenhange besprochen bei Kayser,[42] Langenbach,[43] Zehden,[44] Kyll.[2] Eine vollständige Literaturübersicht bis zum Jahre 1909 gibt Jungjohann[45] (Jj., Diss. S. 74), der aus der neuesten Zeit außer den Arbeiten von Kyll und Jungjohann noch die in den Anmerkungen [46] verzeichneten anzufügen sind.

Literatur und Anmerkungen.

1) H. Konen und W. Jungjohann, Studien zur Emission der Gase. I. Über Intensitäts- u. Energiemessungen in Spektren. II. Über Spektralröhren für Gleichstrombetrieb. Verh. d. D. Phys. Ges. (12) **3.** 128 ff. Vgl. auch Phys. Zeitschr. **11.** Nr. 4. 1910.

2) J. Kyll, Über Intensitätsmessungen im positiven Bandenspektrum des Stickstoffs. Diss. 1910.

3) W. Jungjohann, Über Emission und Absorption leuchtender Gase bei hohen Stromdichten unter Verwendung von Gleichstrom. Diss. 1910. Diese Diss. wird in der vorliegenden Arbeit zitiert unter der Abkürzung Jj. Diss. Vgl. auch Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 84 ff. 1910.

4) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **II.** 313—315. 223 ff.

5) A. Pflüger, Über Absorption in lumineszierenden Gasen. Ann. d. Phys. (4) **24.** 515—526. 1907.

6) Vgl. hierzu Anm. 34 ff.

7) E. Wiedemann, Note au sujet d'un mémoire de M. Lagarde. Ann. de chim. et phys. (6) **7.** 143—144. 1886. — H. Konen und W. Jungjohann, vgl. Anm. 1.

8) K. Langenbach, S. 13; vgl. Anm. 42 ff. Jj., Diss. S. 50.

9) Kyll, S. 24; vgl. Anm. 1.

10) Jj., Diss. S. 47. — Knut Ångström, Bolometrische Untersuchungen über die Stärke der Strahlung verdünnter Gase unter dem Einflusse elektrischer Entladungen. Wied. Ann. **48.** 493. 1893; Abgek. Mitt. aus Act. Reg. Soc. Upsal. 1892; Nov. Act. Reg. Soc. Upsal. (III, 15) **VIII.** 1—45. 1895.

11) Die Röhren, mit denen Herr Jungjohann seine Messungen ausgeführt hat, besaßen nur ein seitliches Ansatzrohr; ein zweites wurde nachträglich auf Veranlassung von Prof. Konen hinzugefügt, um Gase durchströmen lassen zu können.

12) J. Würschmidt, Über die Anregbarkeit von Entladungsröhren mit Glühkathode und ihre Verwendbarkeit für die drahtlose Telegraphie. Verh. d. D. Phys. Ges. 12. Jahrg. 1910. Nr. 8.

13) Müller-Pouillet, Lehrb. der Physik **III.** 285. 9. Aufl. — C. Hess, Phys. Zeitschr. **6.** 100. 1905. — R. Lohnstein, Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterr. Jan. 1905; Phys. Zeitschr. **6.** 443. 1905. — Rob. Fürstenau, Ann. d. Phys. (**4.**) 775. 1905.

14) A. Hagenbach, Phys. Zeitschr. **10.** 649—657. 1909.

15) Von einer „Durchströmungsmethode" hat man zu spektroskopischen Untersuchungen wiederholt Gebrauch gemacht. (Vgl. z. B. die Entdeckung des Hg-Bandenspektrums in destillierendem Quecksilber durch Eder und Valenta, Denkschr. Wien. Akad. **61.** 401—430. 1894. — Wied. Ann. **55.** 479—502. 1895. Vgl. ferner Gehlhoff, Ann. d. Phys. (4) **24.** 553. 1907 und H. von Dechend, vgl. Anm. 31.) Daß eine solche bei Verwendung hoher Stromdichten auch zu photometrischen Zwecken teils vorteilhaft, teils unentbehrlich ist, soll die vorliegende Untersuchung zeigen.

16) Diese Potentialmessungen werden zurzeit im hiesigen Institut von anderer Seite mit gleichen Quarzröhren ausgeführt und sind während des Druckes dieser Arbeit publiziert worden: W. Matthies u. H. Struck, Verh. D. phys. Ges. **14.** 83 – 104. 1912.

17) C. D. Child, Anodengefälle bei Verwendung heißer Kalkkathoden. Phys. Review. **29.** 351—369. 1909. (Cfr. Matthies.)

18) C. W. Wirtz, Astron. Nachr. 3689—91. **154.** 317. — K. Schwarzschild, ibidem 4387. **183.** 297. — W. Heinrich, ibidem 4387. **183.** 299. — E. Hertzsprung, ibidem. 4452. **186.** 179.

19) Da die Röhre bereits längere Zeit in Benutzung war, ist die Kapillare an einigen Stellen metallischen Niederschlags wegen undurchsichtig.

20) Ch. Fabry et H. Buisson, Étude de quelques propriétés spectroscopiques et électriques de l'arc entre métaux. Journ. de phys. 1910. Déc. t. IX. IV. série.

21) Mit Induktorium: H. Lagarde, Recherches photométriques sur le spectre de l'hydrogène. Ann. de chim. et phys. (6) **4.** 248—370. 1885. Vgl. hierzu E. Wiedemann, Anm. 7. — K. Ångström, Anm. 10. — P. Lewis, Über den Einfluß kleiner Beimengungen zu einem Gase auf dessen Spektrum. Wiedem. Ann. **69.** 398—425. 1899. — R. Langenbach, Anm. 43. — A. Zehden, Anm. 44. — Mit Influenzmaschine: G. Berndt, Beiträge zur Kenntnis der Gasspektren. Diss. Breslau 1903; Ann. d. Phys. (4) **12.** 1104—1114. 1903. — E. Wätzmann, Über die Intensitätsverhältnisse der Spektra von Gasgemischen. Diss. Breslau 1904; Ann. d. Phys. (4) **14.** 772—790. 1904.

22) Mit Hochspannungsbatterie: R. Ångström, Anm. 10. — E. S. Ferry, On the relation between pressure, current and luminosity of the spectra of pure gases in vacuum tubes. The Phys. Rev. **7.** 1—9. 1898. — E. S. Ferry, A photometric study of the spectra of mixtures of gases at low pressure. The Phys. Rev. **7.** 296—306. 1898. — V. Berglund, Eine spektrophotometrische Untersuchung der positiven Glimmlichtsäule im Stickstoff und Wasserstoff. Diss. Upsala 1908.

23) H. Geiger, Strahlungs-, Temperatur- und Potentialmessungen in Entladungsröhren bei starken Strömen. Ann. d. Phys. (4) **22.** 973—1007. 1907.

24) P. G. Nutting and Orin Tugman, Intensity Relations in the Hydrogen Spectrum. Astrophys. Journ. XXXI. 1. 1910; Bull. of the Bureau of Standards. **7.** 1. 49—70. 1911.

25) V. Kohlschütter u. Rud. Müller, Über kathodische Verstäubung von Metallen in verdünnten Gasen. Zeitschr. f. Elektrochemie 1906, S. 369.

26) R. Ångström, vgl. Anm. 10. — P. Lewis, vgl. Anm. 21.

27) H. Kayser, Boltzmann-Festschrift, 38—44. 1904.

28) Konen und Jungjohann, vgl. Anm. 1, I.

29) P. G. Nutting und O. Tugman, Phys. Review 1910. 661—662; vgl. hierzu H. Kayser, Zeitschr. f. wiss. Phot. 1910. H. 4. 151.

30) Versuche, nach dem Vorgange von Geiger (S. 978; vgl. Anm. 23) die Kathode außerhalb der Rohrachse anzubringen oder mit Hilfe eines Platinbleches abzublenden, versagten bei den beschriebenen Entladungsröhren; es war auf diese Weise nur Glimmentladung zu erzielen.

31) H. v. Dechend, Spektralanalytische Untersuchung des Glimmlichtes an Spitzen. Ann. d. Phys. (4) **30.** 719—745. 1909.

32) Vgl. L. Grebe, S. 1121; Anm. 46.

33) Vgl. Anm. 5.

34) Küch und Retschinsky, Untersuchung über selektive Absorption im Quecksilberlichtbogen. Ann. d. Phys. (4) **22.** 852. 1907. — A. Pflüger, Die Gesetze der Temperaturstrahlung und die Intensitätsverteilung im Spektrum der Quecksilberlampe. Ann. d. Phys. (4) **26.** 789—805. 1908. — M. Rosenmüller, Über Emission und Absorption des Kohlelichtbogens. Diss. Rostock 1909; Ann. d. Phys. (4) **29.** 355—397. 1909. Von Untersuchungen über Flammenspektren möge ganz abgesehen werden.

35) Küch und Retschinsky, Pflüger, vgl. Anm. 34.

36) W. Hittorf, Wied. Ann. **7.** 286. 1879.

37) M. Cantor, Versuch über Absorption des Lichtes in elektrisch leuchtenden Gasen. Ann. d. Phys. (4) **1.** 462. 1900.

38) E. Pringsheim, Bemerkungen zu einem Versuche des Herrn M. Cantor. Ann. d. Phys. (4) **2.** 199. 1900. — H. Kayser, Handbuch d. Spektroskopie **II.** 184.

39) Vgl. Anm. 5.

40) R. Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **10.** 550. 1908; Phys. Zeitschr. **10.** 497, 787. 1909; Verh. d. D. Phys. Ges. **12.** 54, 556. 1910; Phys. Zeitschr. **12.** 5. 1911.

41) A. Pflüger, Absorptions- und Umkehrerscheinungen in leuchtendem Wasserstoff. Verh. d. D. Phys. Ges. **12.** 208—214, 719—724. 1910. — H. Konen, Über die Umkehrung von Spektrallinien. Phys. Zeitschr. **11.** 663—666. 1910; Astrophys. Journ. **32.** 249—257. 1910. — J. Königsberger, Phys. Zeitschr. **12,** 6. Anm. S. 4, 1911. — Vgl. auch Hj. Brotherns, Phys. Zeitschr. **12,** 6. 193. 1911.

42) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **I.** 140ff.; **II.** 55, 166, 313 bis 515. 1902; **V.** 486—487. 1910.

43) K. Langenbach, Über Intensitätsverteilung in Linienspektren. Diss. Bonn 1902; Ann. d. Phys. (4) **10.** 789—815. 1903.

44) Alfr. Zehden, Über die relative Helligkeit der Farben elektrisch glühender Gase bei Wechsel von Druck und Stromstärke. Diss. Rostock 1909.

45) Vgl. Anm. 1. Vgl. auch Ber. d. D. Phys. Ges. 1910. H. 3. 143—144.

46) H. Kayser, Die Bedeutung der Temperatur bei der Strahlung. Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 151 bis 156. 1910. — P. G. Nutting and O. Tugman, A quantitative Study of the Emission of Hydrogen, Argon and Helium in the visible Spectrum. Phys. Rev. 1910. 661—662; Intensity Relations in the Hydrogen spectrum. Astrophys. Journ. **31.** 62—75. 1910. — L. Grebe, Die Strahlung der Quecksilberserien. Phys. Ztschr. **XI.** 1121—1122. 1910. — R. Ladenburg, vgl. Anm. 40. — A. Pflüger, vgl. Anm. 41. — H. Konen, vgl. Anm. 41. — P. G. Nutting and O. Tugman, The Intensities of some Hydrogen, Argon, and Helium Lines in Relation to Current and Pressure. Bull. of the Bureau of Standards. **7.** 1. 49 bis 70. 1911.

Das Moorelicht.

Mitteilung zur Arbeit des Herrn Paul Ritter von Schrott.

Von

Fritz Schröter.

In Heft 1 des XI. Bandes dieser Zeitschrift macht Herr Paul Ritter von Schrott, Wien, gelegentlich einer Besprechung der Mooreschen Vakuumröhrenbeleuchtung interessante Angaben über das für Färberei- und photographische Zwecke viel benutzte weiße Moorelicht, das durch Einfüllen von Kohlensäure in die Leuchtröhre erhalten und infolge der besonderen Beschaffenheit seines Spektrums bekanntlich als „künstliches Tageslicht" angesehen wird. Herr von Schrott stellt fest, daß das weiße Moorelicht hinsichtlich Farbenzusammensetzung und Wirkung auf die photographische Platte unter allen künstlichen Lichtquellen dem Tageslicht zwar am ähnlichsten, daß aber letzterem gegenüber doch ein geringer Überschuß im Grün des Spektrums nachweisbar ist, der dem Licht eine merkliche Grünstichigkeit verleiht. Als Mitarbeiter der Moorelicht-Aktiengesellschaft, Berlin, sei es mir gestattet, hierzu folgendes ergänzend zu bemerken.

Daß in dem Spektrum des Kohlensäure-Vakuumrohres eine geringe Menge grünen Lichtes im Überschuß vorhanden ist, hat, abgesehen von eignen unveröffentlichten Proben, u. a. schon Ives festgestellt. Obwohl die Angaben von Ives keinen direkten Vergleich mit den von von Schrott erhaltenen zulassen, möchte ich dennoch die Befunde beider Beobachter hier gegenüberstellen:

von Schrott.

	blau	grün	rot
Tageslicht (neblig)	100	13,4	6,9
Weißes Moorelicht	100	17,4	6,0
Weißes Effektbogenlicht (Barium)	100	21,5	14,5

Ives.

	blau	grün	rot
Mittleres Tageslicht	100	100	100
Mooresche Kohlendioxydröhre	520	120	100

Selbstverständlich sind die Werte, die Herr von Schrott erhalten hat, zuverlässiger als die älteren Bestimmungen von Ives, die im Blau offensichtlich mit einem Fehler behaftet sind. Dafür bürgt schon die Vielseitigkeit der von Schrottschen Untersuchungsmethode.

Die übrigens sehr geringe Abweichung im Grün des weißen Moorelichtes macht sich nur bei Verwendung in der subtileren photographischen Farbenreproduktionstechnik bemerkbar. Bei der Retusche von Farbennegativen nach dem Original fand von Schrott die Lichtquelle dem Tageslicht vollkommen entsprechend. Ich habe nun beobachtet, daß es genügt, regelmäßig kleine Mengen von Wasserdampf oder von einem Kohlenwasserstoff, z. B. Acetylen, in die Vakuumröhre eintreten zu lassen, um die Gesamtintensität in Rot und besonders in Blau, nicht aber in Grün zu erhöhen. Ein Teil dieser Wirkung ist offenbar auf die Emission des Wasserstoffspektrums zurückzuführen, dessen Hauptlinien die Strahlung in Rot und in Blau-Violett verstärken. Da sich dieses Hilfsmittel auch in praktischer Hinsicht unschwierig zur Anwendung bringen läßt, ohne die Beleuchtungsapparatur irgendwie zu komplizieren, so erscheint hierdurch ein Mittel gegeben, um die Übereinstimmung des weißen Moorelichtes mit dem Tageslicht (das ja in seiner Zusammensetzung auch variabel ist) selbst für die subtilsten Zwecke zu einer vollkommenen zu machen.

Im übrigen bleibt, wo dieses Licht gegenwärtig praktisch verwendet wird, seine tatsächliche Vollwertigkeit als „künstliches Tageslicht" durch die Befunde des Herrn von Schrott ganz unberührt, z. B. in Färbereien und ähnlichen Betrieben, wie überhaupt überall, wo es auf genaue Farbenunterscheidung mit dem menschlichen Auge ankommt. Eine Probe mit den von der Gesellschaft für Anilinfabrikation, Treptow, herausgegebenen Farbentafeln zur Prüfung bei künstlichem Licht beweist diese Behauptung zur Genüge.

Wilmersdorf-Berlin, April 1912.

(Eingegangen am 20. April 1912.)



Referate.

Bücherbesprechungen.

Carl Størmer. Bericht über eine Expedition nach Bossekop zwecks photographischer Aufnahmen und Höhenmessungen von Nordlichtern. Videnskapsselskapets Skrifter. I. Math.-Naturv. Klasse, 1911, Nr. 17. 112 S. gr. 8⁰ und 86 Tafeln. Utgift for Fridtjof Nansens Fond. Kristiania, in Kommission bei Jacob Dybwad, 1911.

Seit einer Reihe von Jahren hat sich der Verf. um den Ausbau der von Kr. Birkeland begründeten Theorie der Polarlichter und magnetischen Stürme große Verdienste erworben, und es ist ihm gelungen, die wesentlichsten Züge der genannten Klasse von Phänomenen aus der Annahme zu erklären, daß sie durch Ströme elektrisch geladener Teilchen bedingt werden, die von der Sonne ausgehen und teils die Atmosphäre der Erde treffen, teils in ihrer Nachbarschaft vorbeigehen. Indes erwies sich das vorliegende Beobachtungsmaterial als ungeeignet zu einem Vergleich mit den Einzelheiten der Theorie. Diese Lücke wird durch das vorliegende Werk ausgefüllt, und zwar, um es sogleich zu sagen, in einer Weise, die die Kenntnis der Formen und Lage der Polarlichter auf ein ganz anderes Niveau erhebt. Das Hilfsmittel ist, wie so oft in ähnlichen Fällen, die Photographie, die an Stelle der subjektiven, unzulänglichen Beschreibungen das objektive, ausmeßbare Dokument des Negativs setzt.

Versuche, Nordlichter zu photographieren, sind schon häufiger gemacht worden, allein ohne System und mit geringem Erfolge, hauptsächlich wegen zu langer Expositionszeiten. Das Gelingen der Versuche des Verfassers beruht in erster Linie auf einer geeigneten Wahl der Apparate und Platten, in zweiter Linie auf der Wahl des Beobachtungsortes. Man findet in Kapitel I eine interessante Beschreibung der Versuche zur Auswahl eines Objektivs und der photographischen Platte. Die Aufgabe der Auswahl ist wegen der speziellen Zusammensetzung des Spektrums des Nordlichtes, seiner mehr oder weniger flächenhaften Ausdehnung und anderer Umstände a priori nicht zu lösen und wurde durch einen praktischen Vergleich einer Reihe verschiedener Linsen und Spiegel erledigt. Es ist vielleicht von Interesse, die verglichenen Instrumente anzuführen: 1) eine einfache plankonvexe Linse aus einem Opernglas, 2) ein Kondensatorobjektiv, bestehend aus zwei plankonvexen Linsen mit einem Durchmesser von 100 mm, 3) ein gleiches Objektiv von 150 mm Durchmesser, 4) ein Kino-Objektiv der Firma Ernemann (Kinostigmat), 25 mm Durchmesser und 50 mm Brennweite, 5) ein parabolischer Hohlspiegel (Glas-Silber) von Zeiß, Durchmesser 450 mm, Brennweite 1000 mm, 6) ein zweiteiliges Objektiv von Zeiß, Durchmesser 30 mm, Brennweite 90 mm, 7) Tessar, Serie Ic 8, von Zeiß, Durchmesser 87 mm, Brennweite 300 mm, 8) ein älteres Objektiv von Zeiß, das Birkeland 1902 benutzt hatte, 9) eine Porträtlinse F: 2,3, Serie Ia, Voigtländer.

Setzt man die für gleiche Schwärzung erforderliche Zeit für die Linse 1) gleich 1, so ergeben sich die folgenden relativen Belichtungszeiten

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,17	0,19	0,28	0,56	0,73	1,6	1,3	0,67

Die beiden Kondensatorlinsen und das Kinoobjektiv erwiesen sich also als die günstigsten. Wegen der größeren Bildschärfe wurde meist das Kinoobjektiv benutzt.

Aus dem Vergleich verschiedener Plattensorten sei nur erwähnt, daß die Kinofilms nicht empfindlich genug waren, also eine kinematographische Aufnahme mit ihrer Hilfe sich nicht ermöglichen ließ. Von allen Platten zeigten Lumière, étiquette violette die größte Empfindlichkeit für Nordlichtbilder.

Es wurden eine Reihe verschiedener Apparate zu den Aufnahmen benutzt, die indes nichts Besonderes bieten, wenn man im Original auch eine Reihe von Bemerkungen findet, die für die Praxis wichtig sind. Im ganzen konnten 60 Aufnahmen schnell hintereinander an zwei verschiedenen, telephonisch miteinander verbundenen Punkten gemacht werden (letzteres zur Bestimmung der Parallaxe). Doch zeigte sich, daß bei dem schnellen Wechsel der Erscheinungen diese Zahl häufig nicht reichte, das Format der Platten war in der Regel 4 × 5 cm. Nach dem Entwickeln wurden sie mit Sublimat verstärkt.

Im zweiten Kapitel findet man das Tagebuch der Expedition mit allen Detailangaben zu den Aufnahmen, die in der Zeit vom 10. Februar bis 16. März 1910 erhalten wurden, im dritten Kapitel die Theorie zu den parallaktischen Messungen der Höhe der Polarlichter. Einzelheiten seien hier übergangen, ebenso der eingehende Bericht über jedes Paar parallaktischer Bilder, der im fünften Kapitel gegeben wird. Die gleichzeitig aufgenommenen Sterne geben das Mittel zur Messung der Parallaxe. Es zeigt sich, daß die Mehrzahl der Nordlichter in Höhen zwischen 90 und 150 km auftreten. Doch gehen einzelne Nordlichter bis 370 km herauf oder bis 40 km herunter.

Es folgen dann die Tafeln, von denen Nr. 1—22 durchschnittlich 18 Reproduktionen von Originalnegativen, Nr. 22—62 eine geringere Anzahl enthalten. Die Tafeln Nr. 64—86 bringen teilweise retuschierte Vergrößerungen.

Auf die Fülle interessanter Einzelheiten, die in diesen Bildern enthalten sind, kann an dieser Stelle nur allgemein hingewiesen werden.

Wie der Verf. selbst hervorhebt, ist die Beobachtungszeit zu kurz und das Material zu klein, um jetzt schon allgemeine Schlüsse zu gestatten. Allein der Weg für die weitere Untersuchung ist geebnet, und es ist zu erwarten, daß unter Anwendung der photographischen Methode bald weitere exakte Kenntnisse über die Polarlichter gesammelt werden, die einen entscheidenden Vergleich zwischen der Theorie des Verf. und den Phänomenen gestatten. Konen.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XI. Band. 1912. Heft 7.

Messungen im Bariumspektrum.

Von

Karl Schmitz.

Messungen im Bariumspektrum.

Der letzte Kongreß der International Union for cooperation in solar research, der 1910 in Pasadena, Cal., tagte, beschloß, daß in der Zukunft als endgültige Normalen für Spektralmessungen die Mittelwerte der von Fabry und Buisson, Eversheim und Pfund ermittelten Wellenlängen benutzt werden sollten. Dieser Beschluß ist in mehr als einer Hinsicht von größter Bedeutung. Bisher lagen vielfach den Messungen der Spektra verschiedene Normalen zugrunde. Die Folge war, daß ein Vergleichen und Zusammenstellen der Messungen verschiedener Autoren für dasselbe Spektrum große Schwierigkeiten mit sich brachten und von nur wenig großem Werte waren. Jetzt aber, wo nur noch die internationalen Standards allgemein benutzt werden sollen, werden die Messungen verschiedener Autoren sich gegenseitig genau kontrollieren. Dadurch wird dann weiterhin der Vorzug oder Nachteil der verschiedenen Methoden zur Erzeugung und zum Ausmessen der Spektra besser als bisher zutage treten.

Nicht minder wichtig ist diese Festsetzung der internationalen Normalen für die absolute Wellenlängenbestimmung. Inwiefern dies der Fall ist, läßt sich am besten aus der Entwicklung der Wellenlängenmessungen ersehen.

Zuerst zu erwähnen sind die Wellenlängenbestimmungen von Thomas Young, 1803. Er benutzte die Farben dünner Blättchen und machte seine Bestimmungen unter Verwendung der von Newton gegebenen Zahlen. Zwanzig Jahre später erfand und konstruierte Fraunhofer das Beugungsgitter, das er zur Bestimmung der Wellenlängen der nach ihm benannten Linien verwandte. Als Normale diente in der Folgezeit ausschließlich die *D*-Linie, die Fraun-

hofer als 588,8 $\mu\mu$ angibt. Fast gleichzeitig machte Fresnel Wellenlängenbestimmungen mit Hilfe des nach ihm benannten Spiegels. In den siebenziger Jahren folgten Bestimmungen im Ultrarot von Fizeau, der sich auf Fraunhofers Werte stützte. In diesen Jahren beschäftigte sich auch Joh. Müller mit Wellenlängenmessungen im Ultrarot. 1863 hatte Mascart begonnen, absolute Wellenlängen im Ultravioletten zu bestimmen, wobei er sich verschiedener Gitter bediente. Er, wie auch sein Zeitgenosse Bernard, fanden für die D-Linie Werte zwischen 590,7 und 591,5 $\mu\mu$, die von dem Werte Fraunhofers zu weit abwichen, als daß sie von der Richtigkeit ihrer Messung überzeugt worden wären. Infolgedessen machten sie ihre Angaben in Beziehung zu denen Fraunhofers. Mascart bestimmte u. a. auch die ultravioletten Linien von Cadmium. Stefan machte 1866 wieder selbstständige absolute Bestimmungen. Er fand $D = 589{,}3\ \mu\mu$. In diese Zeit fallen ferner Untersuchungen von Ditscheiner und van der Willigen, deren D-Werte ebenfalls mehr oder weniger von dem Fraunhofers abweichen. Besondere Beachtung verdient Ångströms Arbeit über Wellenlängenbestimmung. Ångström hatte die besten damals existierenden Apparate zu seiner Verfügung und arbeitete mit größter Gewissenhaftigkeit. Seine Resultate waren so hervorragend, daß sie längere Zeit die Grundlagen aller spektroskopischen Arbeiten bildeten. Mittels des Gitters bestimmte Ångström zunächst die absoluten Wellenlängen von neun stärksten, möglichst gleichmäßig über das Spektrum verteilten Fraunhoferschen Linien. Die zwischen diesen liegenden Linien fand er durch mikrometrische Messung. Für die D-Linien fand er die Werte: 5895,13 und 5889,12. Er benutzte auch zum ersten Male die Koinzidenz der Linien verschiedener Ordnungen. Ångström hatte sich eigens ein Metermaß herstellen lassen, mit dem er die Ganghöhe der Schraube seiner Teilmaschine bestimmte. Er vermutete später selbst, und sein Mitarbeiter Thalén erwies es, daß die Ausmessung des Maßstabes nicht genau gewesen war. Diese Ungenauigkeit war natürlich eine Fehlerquelle für die Messungen. Die Folge war, daß sich in den achtziger Jahren wieder weitere Forscher mit dem Ausmessen von Normalwellenlängen befaßten. Müller und Kempf zeitigten trotz großer Sorgfalt keine befriedigenden Resultate. Die Bestimmungen an verschiedenen Gittern wichen weiter voneinander ab, als die bis dahin erreichte Genauigkeit zuließ. Ebensowenig fand Kurlbaum Übereinstimmung zwischen den Messungen an verschiedenen Gittern.

Auch Bell, der vier Rowlandsche Gitter benutzte, erreichte keine genügende Übereinstimmung zwischen seinen Messungen.

Rowland ging einen Schritt weiter. Er legte seinen Untersuchungen ein für allemal den Wert $D = 5896{,}156$ zugrunde. Dieser Werte sollte für 20° und normalen Druck gelten. Rowland war zu diesem Werte gekommen, indem er den Mittelwert Bells korrigierte, aus diesem neuen Werte und den Werten von Ångström, durch Thalén korrigiert, Müller und Kempf und Kurlbaum das Mittel nahm. Seit 1893 blieb dann dieser Wert $D = 5896{,}156$ der Normalwert für alle folgenden Messungen. Rowland selbst führte die Bestimmung der Wellenlängen vieler Linien im Bogen- und Sonnenspektrum aus für das Gebiet von 2152,91 bis 7714,68. Seine Messungen im Eisenbogenspektrum wurden allgemein als Normalen benutzt.

In der Folgezeit zeigte sich aber, daß die Rowlandschen Messungen einen periodischen Fehler aufwiesen. Dieser Fehler wurde erwiesen durch absolute Wellenlängenmessungen mit Hilfe einer anderen Interferenzmethode als sie beim Gitterspektrum in Anwendung kommt. Diese neue Methode lieferte nicht nur genauere Werte für die Wellenlängen, sie hatte auch den Vorteil, daß sie noch Linien auflöste, die beim Gitter als einfache Linien auftraten. Einer der ersten, der diese Methode für die Bestimmung von absoluten Wellenlängen nutzbar machte, war Michelson. In Anbetracht der Wichtigkeit der Methode wird es sich verlohnen, einiges über das Prinzipielle und die Einrichtung des Michelsonschen Interferometers anzuführen.

Fällt homogenes Licht auf eine durchsichtige Glasplatte, so findet sowohl an ihrer Vorder- als auch an ihrer Rückseite Reflexion statt. Die Lichtbündel erhalten einen bestimmten, von der Dicke der Platte, dem Einfallswinkel und dem Brechungsexponenten abhängigen Gangunterschied. Es treten je nach den Bedingungen verschiedene Interferenzerscheinungen auf. An den Stellen, wo der Gangunterschied $\frac{\lambda}{2}$ oder ein ungerades Vielfache von $\frac{\lambda}{2}$ beträgt, wird sich volle Vernichtung der Strahlenbündel, also Dunkelheit ergeben. Eine Anwendung dieser Erscheinung ist das Erzeugen der Newtonschen Ringe, wo die Reflexion an einer zwischen zwei Glasplatten eingeschlossenen Luftschicht von variabler Dicke stattfindet. Variiert man die Dicke der Luftschicht kontinuierlich, so wird auch der Gangunterschied kontinuierlich geändert und dadurch

eine Wanderung der Interferenzstreifen hervorgerufen. Entfernt man die beiden Glasplatten soweit voneinander, daß ein dunkler Ring an die Stelle des vorhin benachbarten dunklen Ringes fällt, so hat die Luftschicht einen Dickenzuwachs von $\frac{\lambda}{2}$ erfahren. Man ist also immer in der Lage, durch Abzählen der vorbeiwandernden Ringe die Dickenzunahme der Luftschicht anzugeben. Je weiter die Glasplatten voneinander entfernt werden, um so größer wird der Gangunterschied. Auf diesem Prinzip beruht das Michelsonsche Interferometer. Als Lichtquelle diente ein Geißlerrohr, dessen Licht zunächst durch einen Spektralapparat zerlegt wurde.

Das Licht der zu untersuchenden Linie fiel auf einen Spalt, hinter dem es durch eine Linse parallel gemacht wurde und dann zu einer unter 45° geneigten Glas- oder Quarzplatte gelangte. Zum Teil wurde es hier durchgelassen, an einem ebenen Spiegel reflektiert zu der Platte zurück, und von ihr fiel es infolge abermaliger Reflexion in das Beobachtungsfernrohr. Der andere Teil wurde von der Platte direkt reflektiert zu einem zweiten ebenen Spiegel hin, der es auf die Platte zurückwarf, die es jetzt durchdringt, um ebenfalls in das Beobachtungsfernrohr zu fallen. Der zweite ebene Spiegel war genau zu sich selbst parallel verschiebbar. Im Fernrohr wurde die Interferenz beobachtet. Michelson benutzte noch einige Vervollkommnungen, wie Versilbern der Glasplatte und Einfügen einer zweiten ebensolchen Platte in den Weg des Lichtes, wodurch das Prinzip der Erscheinung aber nicht geändert wurde.

Durch Abzählen der beim Verschieben des zweiten Spiegels wandernden Interferenzstreifen läßt sich, wie oben angeführt, die Verschiebung des Spiegels im Maße der benutzten Wellenlänge angeben. Umgekehrt ermöglicht das Ausmessen dieser Verschiebung durch einen Normalmaßstab einen Vergleich des Metermaßes mit der betreffenden Wellenlänge, wodurch letztere also in absolutem Maße gemessen werden kann.

Michelson unterzog sich der mühsamen Arbeit, daß Normalmaß in Wellenlängen zu bestimmen. Von früheren Untersuchungen her wußte er, daß die rote, grüne und blaue Linie des Cadmiums die möglichst größte Homogenität zeigen. Deshalb benutzte er diese jetzt auch bei dieser Bestimmung. Das ganze Meter konnte er natürlich nicht zugleich benutzen. Er verglich zunächst die Länge eines 10 cm langen Bronzestabes mit dem Metermaß in der Weise, daß der Bronzestab auf dem Meter zehnmal um sich selber

verschoben wurde. Die Genauigkeit der Verschiebung ließ sich an den Interferenzerscheinungen kontrollieren. Die erste und die letzte Lage des Stabes wurden aus der Stellung von Marken, die am Metermaß und am Bronzestab angebracht waren, mittels eines Mikrometermikroskops abgelesen. Die nächste Aufgabe war dann die, die Länge des Bronzestabes durch Wellenlängen auszudrücken. Dies erreichte Michelson unter Benutzung von neun weiteren Maßstäben, die mit dem 10 cm langen Stabe die Gestalt gemeinsam hatten, von denen aber jeder doppelt so lang war wie der folgende. Der letzte Stab hatte dann ca. 0,39 mm Abstand zwischen den beiden Spiegeln, die jetzt beide beweglich waren. Da das Licht zwischen diesen einmal hin- und zurückging, entsprach seinem Weg die Länge 0,78 mm. Für diese Strecke ließen sich im Fernrohr 1212 Wellenlängen der roten Cadmiumlinie ablesen plus einem Bruchteil, der aber auch durch Beobachtung der Phasendifferenz zwischen den Interferenzringen bestimmt werden konnte. Ebenso wurde dann das Stück ausgemessen in Wellenlängen der grünen und blauen Cadmiumlinien. Dieser Bestimmung schloß sich als weitere die Vergleichung des letzten kürzesten Maßstabes mit dem vorletzten usf. an, bis schließlich der erste 10 cm lange Stab in Wellenlängen dieser Cadmiumlinien, ausgedrückt war. Der zuerst ausgeführte Längenvergleich zwischen diesem und dem Normalmeter ermöglichte dann auch die Angabe des letzteren in diesen Wellenlängen. Als Resultate ergaben sich für 15° C und 760 mm Druck folgende Werte:

rote Cd-Linie: 1 m = 1553163,5 λ, λ = 6438,4722 A.
grüne Cd-Linie: 1 m = 1900249,7 λ, λ = 5085,8240 A.
blaue Cd-Linie: 1 m = 2083372,1 λ, λ = 4799,9107 A.

Nach dieser Interferenzmethode wurden in der Folge weitere Messungen gemacht von Benoît, Fabry und Perot und von Hamy. Seitdem sind die Cadmiumlinien als Grundnormalen an die Stelle der *D*-Linien getreten. Nach dem eingangs erwähnten Beschluß der „Internationalen Vereinigung für Sonnenforschung" sollen durch das ganze Spektrum des Eisenbogens hindurch Normalen zweiter Ordnung im Höchstabstande von 50 A. nach einer Interferenzmethode auf Grund der absoluten Wellenlängenmessung der roten Cadmiumlinie bestimmt werden. Diesen sollen dann aus dem Gitterspektrum hinreichend weitere Linien als Normalen dritter Ordnung angeschlossen werden. Fabry und Buisson, Eversheim und Pfund haben sich dieser Aufgabe unterzogen. Die Mittelwerte

dieser Messungen sollen von jetzt ab als Normalwerte benutzt werden. Aus den Einzelmessungen der verschiedenen Autoren läßt sich schließen, daß die Cd-Linie bis auf 0,001 A. genau ist, womit eine Genauigkeit in der absoluten Messung erreicht ist, die man früher für unmöglich gehalten hatte. Für die Normalen der zweiten und dritten Ordnung ergibt sich eine Genauigkeit von 0,002 bis 0,003 A. Die bis jetzt festgelegten Eisennormalen wurden 1910 im Astrophysical Journal von H. Kayser veröffentlicht. Sie umfassen das Gebiet von 6494,993 A. bis 4282,408 A.

Man hat die neuen Normalenwerte mit den alten verglichen und die für je 100 A. bestehenden Differenzen festgestellt, so daß sich eine Korrektur für die früheren Messungen der Spektra ergibt. Doch sind die älteren Messungen vielfach zu ungenau, als daß diese Korrektur Zweck hätte. Auch bei besseren Messungen bleibt diese Korrektur für je 100 A. immerhin sehr roh, da die Korrektur selbst wieder zu ungenau ist. Um also die Spektra mit möglichst großer Genauigkeit in den Wellenlängen zu erhalten, bleibt als zuverlässiger Weg nur der, neue Untersuchungen zu machen und die Messungen auf die internationalen Normalen zu basieren.

Vorliegende Untersuchung, die auf gütige Anregung von Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. Kayser im physikalischen Institut der Universität Bonn gemacht wurde, bezweckt, diese Messung für das Bariumlinienspektrum des Bogens und Funkens zu geben.

Frühere Untersuchungen im Bariumspektrum.

Das Bogenspektrum des Bariums wurde 1866—68 und 1884 von Thalén untersucht. Er gebrauchte $BaCl_2$. Die Wellenlängen wurden bestimmt durch den Vergleich mit anderen Spektra in dem Atlas des Sonnenspektrums von Ångström. Die Angaben erstrecken sich auf das Gebiet von 6526 A. bis 4131 A. und enthalten 26 Linien. Lockyer (1873 bis 1874) fand von 4493 A. bis 3934 A. 24 Linien.

Liveing und Dewar beschäftigten sich mit dem ultravioletten Bogenspektrum. Bemerkenswert erscheint ihnen, daß das ultraviolette Bogenspektrum keine Gesetzmäßigkeit in der Anordnung der Linien zeige. 1891 erschien die erste vollständige Ausmessung des Bogenspektrums von Kayser und Runge. Die Linienzahl war gegen die früheren Messungen mehr als verdoppelt. Außerdem wurde jede Linie charakterisiert durch die Angabe der Intensität und des Aussehens. Jedesmal ist der reziproke Wert von λ bei-

gefügt und die aus den Einzelmessungen stammende Fehlergrenze. Die Messungen reichen von $\lambda = 6675$ bis $\lambda = 2216$. Auch hier ist hervorgehoben, daß eine Gesetzmäßigkeit nicht aufzufinden sei.

Die „Preliminary table of solar spectrum wave-lengths" Rowlands aus dem Jahre 1898 enthält viele Bariumbogenlinien. 1904 brachte eine Tabelle der Bogenspektren von Exner und Haschek, die den Bezirk von $\lambda = 4700$ bis $\lambda = 2304$ A. umfaßt. In allerletzter Zeit veröffentlichten sie vollständige Bogenspektramessungen, die für Barium bis 7060 A. reichen. Von Hagenbach und Konen erschien 1905 im Atlas der Emissionsspektra auch das Bogenspektrum von Ba.

Aus 1906 datiert eine Photographie des Bogenspektrums von Blythwood und Scoble mit Maßstab für die ultraroten Spektra bis $\lambda = 794\,\mu\mu$.

1900 hatte schon Lehmann das Stück von $880\,\mu\mu$ bis $850\,\mu\mu$ photographiert. 1901 folgten angenäherte Werte für die Wellenlängen, 1902 die genaueren Werte.

Größere Genauigkeit erzielte 1904 Hermann, dessen Messungen sich von $\lambda = 891\,\mu\mu$ bis $\lambda = 676\,\mu\mu$ erstrecken.

Hoeller untersuchte 1908 das Stück $709\,\mu\mu$ bis $516\,\mu\mu$. Seine Werte sind durchweg etwas höher als die früher erhaltenen. Für seine photographischen Aufnahmen wurde Bariumkarbonat auf Homogenkohle benützt.

Von Randell stammen Untersuchungen im ultraroten Teil des Bogenspektrums (1910).

Eder und Valenta messen 1910 das Stück von $\lambda = 7680{,}68$ A. bis $\lambda = 5519{,}37$ A. für die stärkeren Linien. 1911 brachte ihren „Atlas typischer Spektren", der ganz hervorragende Heliogravüren gibt. Die Untersuchungen wurden gemacht mit Gitter-, Glas- und Quarzspektrograph. Als Material diente $BaCl_2$, $BaBr_2$ und BaF_2. Die Spektra reichen hinauf bis $778\,\mu\mu$ und hinab bis $220\,\mu\mu$.

Das erste Funkenspektrum von Ba gibt eine Zeichnung von Kirchhoff und Bunsen aus dem Jahre 1860.

Um diese Zeit untersuchten auch Roscoe und Clifton das Ba-Spektrum. Sie erzeugten es mittels eines kondensierten Induktionsfunkens.

Huggins machte 1864 Messungen im sichtbaren Teil des Funkenspektrums. Er benutzte den Induktionsfunken und das Spektrometer, als Elektroden diente Bariumamalgam. In dem Teile 6889 A. bis 4130 A. fand er 31 Linien.

Thalén untersuchte gleichzeitig mit dem schon erwähnten Bogenspektrum auch das Spektrum des Funkens.

In die Zeit 1869—74 fallen Bestimmungen im Funkenspektrum von Lecoq de Boisbaudran. Er ließ einen Induktionsfunken in Salzlösungen überschlagen. Ebenso wie Thalén untersuchte auch Lecoq das Gebiet von 6524 A. bis 4133 A. Er fand 23 Linien. Lockyer benutzte feste Salze, zwischen denen der Funke überschlug.

Eine weitere Photographie des Funkenspektrums verdanken wir Rand Capron (1877). Sie erstreckt sich bis ins Ultraviolette. Parry und Tucker verfertigten 1879 eine Zeichnung des Funkenspektrums. Der Funke ging nach Lösungen.

In derselben Weise erzeugte Demarçay das Funkenspektrum.

1897 gaben Exner und Haschek Messungen im ultravioletten Funkenspektrum. Als Elektroden benutzten sie auf Gaskohle aufgeschmolzenes Bariumhydroxyd. 1902 erschien eine zweite Tabelle der Linien des Funkenspektrums für den Teil 4700 A. bis 2304 A. Die Herausgabe einer neuesten Funkentabelle für das ganze Spektrum ist angekündigt. Der Spektrenatlas von Hagenbach und Konen enthält neben dem Bogen- auch das Funkenspektrum.

1898 veröffentlichte Gramont die Spektralanalyse einiger Mineralien. Der Funke geht nach geschmolzenen Mineralien über.

Zonta (1906) benutzt zur Erzeugung des Funkenspektrums den von Auer von Welsbach angegebenen Apparat. Das Resultat seiner Untersuchung bestätigt die Vermutung Kaysers, daß ein auf diese Weise erzeugtes Spektrum dem des Bogens näher komme als dem gewöhnlichen Funkenspektrum.

Auch Goldstein erzeugte 1908 das Funkenspektrum auf eine von der meist üblichen abweichende Weise. Er schmilzt in ein $^3/_4$ mm weites Röhrchen Elektroden ein, füllt über die Anode Pulver eines Ba-Haloides, evakuiert und läßt kondensierte Entladungen hindurch gehen. Er erhält ein sehr starkes, linienreiches Spektrum, in dem ein Teil der Linien umgekehrt ist.

Eder und Valenta messen 1909 im Funkenspektrum das Stück von $\lambda = 6694{,}16$ A. bis $\lambda = 5853{,}77$ A. Ihr „Atlas typischer Spektren" (1911) bringt gut gelungene Heliogravüren. Die Aufnahmen erstrecken sich über das ganze Spektrum.

Lockyer behandelte einige Phänomene im Bogenspektrum, zu dessen Erzeugung er den Strom einer Siemensmaschine benutzte. Humphreys untersuchte am Bogenspektrum die durch Druck her-

vorgebrachte Verschiebung der Linien. Den Zeemaneffekt behandelten Runge und Paschen, Moore und Dufour. Über anomale Dispersion im Ba-Spektrum berichteten Lummer und Pringsheim, Puccianti, Schön und Geisler. Gesetzmäßigkeiten behandelten Rydberg, Ritz, Saunders, Lecoq und Dunz. Die „enhanced lines“ bestimmten Steinhausen und Baxandall. Puccianti benutzte den Wechselstrombogen, Morse den Wehnelt-Unterbrecher. Carlheim-Gyllensköld erregte verschiedene Salze durch Kathoden- und Kanalstrahlen. King ließ den Bogen in verschiedenen Gasen brennen. von Bolton benutzte in verdünnte Säure getauchtes Metall als Kathode für starke Ströme. Nutting untersuchte die Struktur der Linien. Pollock und Lenard benutzten den Funken nach Lösungen von abnehmender Konzentration.

Eigene Untersuchungen.

Für meine Aufnahmen benutzte ich $BaCl_2$ in Homogenkohle. Da beim Bogen das Chlorid ziemlich schnell wegschwand, legte ich nach durchschnittlich 15 Minuten wieder etwas nach. Beim Funken dagegen nahm die Kohle in gleichem Maße mit dem Chlorid ab, so daß es keiner Nachfüllung bedurfte. Für die Stelle $\lambda = 3833$ A. konnte ich im Bogen der stark auftretenden Cyanbande wegen keine Kohle benutzen. Als Pole dienten hier zwei Silberstäbe, der positive Pol wurde mit dem Chloridpulver bedeckt.

Zum Halten und Verstellen der Pole wurde bei den Bogenaufnahmen ein Handregulator bequemster Konstruktion, bei den Funkenaufnahmen eine einfache Eisenlampe verwandt. Den Strom zu den Bogenaufnahmen entnahm ich der städtischen Leitung (220 Volt). Der Bogen brannte bei 6—8 Ampère, bei der Aufnahme mit Silberstäben als Pole wurden weniger Ampère und 72 Volt benutzt. Den Strom für die Funkenaufnahmen lieferte eine Wechselstrommaschine. Durch einen starken Resonanzinduktor wurde die ursprüngliche Spannung von ca. 160 Volt auf eine solche von 30000 Volt erhöht. Die sekundäre Spule des Induktors stand mit einer Batterie von 6 Leydener Flaschen in Verbindung. Die durchschnittliche Stromstärke des Primärstromes betrug 12—13 Ampère.

Alle Aufnahmen wurden an einem Rowlandschen Konkavgitter gemacht, das 20000 Furchen pro inch besitzt, dessen Krümmungsradius 6,34 m beträgt. Die Gitteranordnung entspricht im Prinzip der von Kayser, Spektroskopie Bd. I, angegebenen.

Das Licht wurde durch eine Quarzlinse auf den Spalt geworfen. Diese war in der Mitte von Lichtquelle und Spalt angebracht, deren Entfernung voneinander gleich der doppelten Brennweite der Linse gemacht wurde. Es kam also das scharfe Bild der Lichtquelle auf den Spalt zu liegen. Ultraviolett wurde absorbiert mittels einer dünnen Kaliumdichromatlösung.

Für die Photographien des ultravioletten bis zum grünen Spektrum wurden Dr. Schleußners Gelatineemulsionsplatten und orthochromatische Platten benutzt, für den roten Teil Platten der englischen Firma Wratten & Wainright. Einige Aufnahmen im Ultravioletten wurden mit Platten der Kölner Firma Westendorp & Wehner gemacht. Diese Platten scheinen mir in der Empfindlichkeit den anderen nichts nachzugeben. Für die Messungen sind sie aber weniger geeignet, da sie ein rauhes, etwas körniges Aussehen haben. Als Entwickler diente Agfa-Rodinal, zum Fixieren unterschwefligsaures Natron.

Von $\lambda = 5763$ bis $\lambda = 2562$ wurde das Spektrum in der zweiten Ordnung photographiert, der Rest in erster Ordnung. Für die letzte Platte im roten Teil dienten die Linien des übergelagerten ultravioletten Eisenspektrums als Normalen. Dieses Verfahren war zulässig, da bei dem von mir benutzten Gitter vollkommen der Theorie entsprechend, an den Stellen von Linien erster Ordnung Linien zweiter Ordnung mit genau halb so großen Wellenlängen liegen. Für alle übrigen Aufnahmen wurden als Normalen stets Linien des Eisenbogens derselben Ordnung benutzt, in der das Ba-Spektrum photographiert wurde. Beim Photographieren des Eisenvergleichsspektrums war die Platte halb abgeblendet.

Die Bogen- und Funkenaufnahmen wurden durchweg an derselben Stelle gemacht. Überall wurden Bogen- und Funkenspektrum wenigstens zweimal photographiert, mit kürzerer und längerer Expositionszeit, um die starken Linien nachher genau messen zu können und um die schwachen Linien zu erhalten.

Die Expositionszeit für das Bogenspektrum bewegte sich zwischen 5 Minuten bis zu 4 Stunden, im Funken von $^1/_2$ Stunde bis zu 8 Stunden. Bemerkenswert ist die große Lichtstärke im Gebiete um 5800 A., wo die starken Linien schon nach einigen Minuten auftraten. Um einigermaßen einen Vergleich für die Intensitäten der Bogen- und Funkenlinien zu haben, wurde die Expositionszeit beim Funkenspektrum durchschnittlich dreimal so lang genommen wie beim Bogenspektrum.

Zum Ausmessen der Platten benutzte ich die von Kayser angegebene, von Wolz konstruierte Teilmaschine des physikalischen Instituts. Das Verfahren ist von Kayser im ersten Band des Handbuches der Spektroskopie ausführlich erörtert. Für einigermaßen scharfe Linien genügte meist eine zweifache Messung, um die erwünschte Genauigkeit zu erhalten. Dagegen benötigten die zahlreichen schwachen, unscharfen und seitlich abschattierten Linien bis zu 10 Einzelmessungen. Die Einstellung geschah durchweg mit dem Fadenkreuz des Mikroskops, in einzelnen Fällen auch mit dem Fadenpaar. Bei den umgekehrten Linien habe ich auf die Mitte der hellen Partie, bei den anderen Linien so gut als möglich auf das Maximum der Schwärzung eingestellt. Bogen- und Funkenspektrum wurden zu verschiedenen Zeiten, nicht gleich nacheinander gemessen; ich bezweckte damit eine für jedes Spektrum unabhängige Einstellung des Fadenkreuzes, namentlich für unscharfe und verbreitete Linien.

Für den Bezirk $\lambda = 6494$ bis $\lambda = 4282$ wurden die internationalen Normalen benutzt, außerdem die neuesten Werte der *D*-Linien, 5895,932 und 5889,965, und die drei von Eversheim gemessenen Ba-Linien 5997,102, 5971,715, 5826,294. Unterhalb 4282 dienten die Angaben von Buisson und Fabry als Normalenwerte. Von 2373 abwärts mußte ich extrapolieren.

Schon Kirchhoff bezeichnete das Ba-Spektrum als das verwickelste aller Spektra, wozu wohl das schwache, unscharfe und verschwommene Aussehen vieler Linie den Anlaß gab. Diese Erscheinung macht das Ba-Spektrum nicht sonderlich geeignet für sehr genaue Messungen. Doch darf ich wohl hoffen, da ich gut justierte Platten benutzte und in zweifelhaften Fällen die Messungen oft wiederholte, daß durchweg eine Genauigkeit bis in die Tausendstel Angström erreicht ist. Eine Ausnahme könnte vielleicht das Stück unterhalb 2373 machen, weil das Extrapolieren an und für sich keine absolut sicheren Werte geben kann.

Im allgemeinen zeigen die für Bogen und Funken gemeinsamen Linien eine gute Übereinstimmung. Als definitiver Wert wäre für jene, die auch im Funken auf Tausendstel Ångström angegeben sind, das Mittel aus Bogen- und Funkenmessung zu nehmen. Bei den übrigen ist der Bogenwert als der genaue anzunehmen. Es wäre unzweckmäßig, diese Funkenwerte in weiteren Dezimalen anzugeben, da die Unschärfe der Linien eine genauere Messung nicht

zuläßt. Zum Teil mußte ich sie unter der Lupe anpunktieren, da sie unter dem Mikroskop nicht zu sehen waren. Andere waren nur sichtbar auf dem Teil der Platte, der das Eisenspektrum nicht enthielt. Diese konnte ich infolgedessen nicht mit dem Fadenkreuz des Mikroskops einstellen, sondern mußte ein Fadenpaar des Mikroskops den Eisenlinien möglichst parallel einstellen und so die Linien in anderer Höhe als die Normalen messen.

Goos hat angegeben, daß die Wellenlänge der Linien des Gitterspektrums einer Korrektion bedürfen, wenn sie weiter von der Mitte der Platte abliegen. Für das bei vorliegenden Untersuchungen benutzte Gitter war die Korrektionskurve für das Spektrum zweiter Ordnung früher schon aufgestellt worden. Nach ihr habe ich, wo es mir nötig schien, meine Messungswerte korrigiert. In den meisten Fällen war die Korrektur aber so gering, daß sie in die Fehlergrenze fiel.

In der Tabelle der Spektrallinien sind die Intensitäten in den Zahlen 1—10 angegeben. Die Angaben für das Aussehen der Linien sind in den von Kayser benutzten Abkürzungen gemacht wie folgt: u = unscharf, U = sehr unscharf, R = reversed = umgekehrt, r = nach Rot verbreitet, v = nach Violett verbreitet, bei der Bezeichnung W ist die Linie nur als breiter Wisch zu sehen. Zum Vergleich sind die Messungen von Kayser und Runge, Saunders, Lehmann, Hermann, Hoeller, Eder und Valenta und Exner und Haschek beigefügt.

Saunders gibt z. T. nur ganz angenäherte Werte an. Exner und Haschcks Angaben für das Bogenspektrum sind der 1911 erschienenen Tabelle entnommen, die Funkenmessungen entstammen ihrer Veröffentlichung aus dem Jahre 1902, da mir die neuesten noch nicht zur Verfügung stehen. Die angegebenen Werte von Eder und Valenta für das Funkenspektrum sind 1909 erschienen, ihre Bogenmessungen 1910.

Die Abkürzungen in den Tabellen von Exner und Haschek bedeuten: d = doppelt, r = nach Rot abschattiert, v = nach Violett abschattiert, br = verbreitet. Im Funken sind dieselben Bezeichnungen gegeben wie bei Kayser.

An Verunreinigungen fand ich Linien von Ca, Al, Sr.

Lehmann	Hermann	Hoeller	Eder u. Valenta Bogen	Exner u. Haschek Bogen	Schmitz Bogen
7068,72 2	7069,64 1	—	—	—	—
61,28 4	60,26 10R	7060,330 8	7060,24 6R	7060,19 3u	7060,002 4u
49,58 2	—	—	—	—	—
39,09 1	—	—	—	—	—
30,92 1	—	—	—	—	—
6988,87 1	6989,92 1	—	—	—	—
84,97 2	87,27 3	—	—	—	—
65,41 1	—	—	—	—	—
61,63 2	62,77 u	—	—	—	—
41,56 2	—	—	—	—	—
27,88 2	—	—	—	—	—
6873,90 2	6874,35 2	—	—	—	—
—	68,04 4	6868,057 2	6868,11 2br	6868,15 1+	6867,873 1u
66,64 3	65,93 8	66,265 4	65,98 5br	65,92 3	65,711 5
61,30 1	—	—	—	—	—
56,26 2	—	—	—	—	—
41,40 2	—	—	—	—	—
31,84 2	—	—	—	—	—
26,26 1	—	—	—	—	—
09,31 2	—	—	—	—	—
	6772,07 4	6772,156 1	6772,02 1br	—	6771,823 1u
	61,90 1	—	—	—	—
		18,021 1	—	—	—
		08,122 3	08,10 1	—	07,828 3

Kayser u. Runge*)	Hoeller	Eder und Valenta		Exner u. Haschek	Schmitz	
		Bogen	Funke	Bogen	Bogen	Funke
—	6694,158 6	6694,07 5br	6694,16 2	6694,08 10	6693,875 6R	6693,871 1
6675,30 1	75,598 6	75,53 6br	75,59 2	75,50 10	75,280 6R	75,279 1
—	54,453 2	54,25 2br	—	54,27 1+	54,120 3v	—
6595,55 1	6595,626 7	6595,58 8R	6595,60 3	6595,65 20u	6595,351 7R	6595,354 2
—	—	80,99 1br	—	81,00 1+	—	—
—	—	64,49 1br	—	—	—	—
—	31,895 2	—	—	—	—	—
27,56 4	27,683 7	27,56 8R	27,61 3	27,60 50u	27,324 7R	27,325 3
—	14,552 2	—	—	—	—	—
6498,93 4	6499,142 7	6498,99 8R	6499,04 5	6499,10 100u	6498,776 7R	6498,776 4
97,07 6R	97,278 10	97,17 10	97,20 20	97,21 200u	96,902 8R	96,902 7r
—	88,583 2	88,60 1	—	—	—	—
83,10 4	83,208 6	83,15 8	83,21 3	83,21 50u	82,936 7R	82,936 3
—	79,888 2	79,10 1	—	—	—	—
—	64,341 2	—	—	—	—	—
—	55,855 2	—	—	—	—	—
51,05 4	51,141 6	51,11 5	51,15 2	51,11 30	50,842 7	50,842 2
—	—	11,69 1br	—	11,95 1+	—	—
6341,88 4	6341,950 6	6341,92 8br	6341,95 3	6341,93 50	6341,697 7R	6341,697 2
—	—	23,46 1br	—	23,6 1+	—	—
—	—	6235,43 2br	—	6235,5 2+br	—	—
—	6233,896 2	—	—	—	6233,586 2u	—
—	6174,767 3	—	—	—	—	—

*) Hierhin gehören noch folgende Messungen von Saunders:

6694,2	6581,0	6323,0	6258,7
54,4			33,9

Kayser u. Runge*)		Hoeller		Eder und Valenta				Exner u. Haschek		Schmitz			
				Bogen		Funke		Bogen		Bogen		Funke	
6141,93	10R	6142,045	10	6141,93	20R	6141,94	20	6141,95	1000u	6141,760	10R	6141,758	5u
—		—		29,61	2br	—		29,50	2	29,335	3u	—	
11,01	6	11,030	8	11,03	8R	11,05	5	11,10	100u	10,808	8R	10,805	2
—		—		—		—		6086,6	1+br	—		—	
6083,63	1	6083,729	2	6083,72	2	—		83,67	5	6083,441	3	—	
63,33	6	63,357	8	63,34	8	6063,42	3	63,44	50u	63,149	8R	6063,153	2
19,69	6	19,774	7	19,71	6br	19,80	2	19,70	50	19,505	7R	19,504	2
5997,31	4	5997,382	7	5997,31	5	5997,42	3	5997,39	50	5997,102	7R	5997,105	1U
—		—		—		—		85,4	1+br	—		—	
78,72	1	—		78,79	1	—		78,69	2	78,496	2	—	
71,94	8	72,010	7	71,92	3br	71,99	2	72,00	50	71,715	7	71,712	1U
65,06	2	65,079	2	65,01	2br	—		65,00	3+	64,787	2	—	
—		62,777	2	—		—		62,7	2+br	62,445	2	—	
—		—		—		—		27,9	1+br	—		—	
07,88	6	07,912	4	07,88	4	07,78	2	07,81	10	07,656	6	—	
—		05,315	2	—		—		—		—		—	
—		—		—		—		5859,51	1+	—		—	
5853,91	10R	5854,000	7	5853,90	8R	5853,77	15	53,91	200u	5853,699	8R	5853,7	1U
—		—		—		—		49,50	1+	—		—	
26,50	8R	26,550	7	26,52	5br	26,54	6	26,56	100	26,294	7R	26,3	1U
19,21	4u	19,249	3	19,16	2	—		19,19	3	18,906	3	—	
—		—		—		—		18,47	1+	—		—	
05,86	6R	05,920	5	05,90	2br	05,93	2	05,92	10	05,712	5R	—	
00,48	6R	00,557	7	00,59	5br	00,45	2	00,60	100	00,299	7	—	
5784,24	2u	5784,280	3	5784,28	2	—		5784,29	3	5784,105	2u	—	
77,84	10R	77,900	9	77,97	10R	5777,89	6	78,00	500	77,695	10R	5777,7	1U
21,66	1u	—		—		—		—		—		—	
—		20,986	2	—		—		21,0	1+	20,712	1	—	
—		18,584	2	—		—		—		18,364	1	—	
—		16,250	2	—		—		—		15,953	1	—	
13,62	4r	13,682	3	13,67	2br	—		13,80	2+	13,554	2	—	
09,82	4r	09,900	1	09,80	1br	—		09,89	1+	09,546	1	—	
—		06,385	1	—		—		—		06,042	1	—	
—		05,105	2	—		—		—		04,820	1	—	
5680,34	6R	5680,400	5	5680,39	4	5680,35	4	5680,45	5	5680,173	5	—	
—		—		—		—		41,3	1+br	—		—	
—		29,216	2	—		—		—		28,938	1U	—	
—		25,898	2	—		—		—		25,701	1U	—	
—		23,430	2	—		—		—		—		—	
20,41	2U	20,451	2	20,41	1br	—		20,6	1+br	—		—	
—		—		—		—		20,2	1+br	—		—	
—		19,397	2	—		—		19,25	1+br	19,099	1U	—	
—		—		—		—		18,9	1+br	—		—	
—		16,106	2	—		—		—		—		—	
—		14,141	2	—		—		—		—		—	
5593,45	4u	5593,550	2	5593,48	1br	—		5593,50	2+	5593,297	3	—	
—		—		—		—		46,3	2+br	—		—	
—		—		—		—		—		—		—	
35,69	10R	35,830	10	35,69	10R	5535,84	10	35,70	100u	35,534	10R	5535,532	2u
19,37	8R	19,376	6	19,37	6br	19,38	6	19,28	50	19,115	8R,r	19,3	1U
5473,94	4u	—				—		5473,90	2	5473,689	2u	—	
37,66	2u	5437,600	2			—		37,56	2	37,393	2u	—	
—		33,812	2			—		—		—		—	

*) Saunders: 5962,8 5664,5 5536,07
40,8 19,37

Kayser u. Runge*)		Hoeller		Eder u. Valenta Funke		Exner und Haschek				Schmitz			
						Bogen		Funke		Bogen		Funke	
5424,82	8R	5424,850	6	5424,84	5	5424,85	50r			5424,616	7r	—	
—		16,582	3	—		—				16,344	1U	—	
—		05,140	4	—		05,20	2+br			04,920	1u	—	
5393,47	1r	5393,510	1	—		—				—		—	
—		—		—		5389,8	1+br			—		—	
81,25	1r	—		—		81,2	1+br			—		—	
79,05	1r	—		—		79,2	1+br			—		—	
65,46	1r	65,550	1	—		65,2	1+br			5365,383	1u	—	
—		49,710	4	—		—				49,621	1U	—	
09,20	2r	—		—		09,10	1+			08,952	1U	—	
05,99	2r	05,996	1	—		05,92	1+			05,758	2u	—	
—		03,576	3	—		—				—		—	
02,97	4r	03,005	4	—		03,00	2+			02,808	3u	—	
5294,46	2	5294,355	2	—		5294,30	1+			5294,130	2u	—	
91,16	1u	91,100	1	—		91,05	1+			90,945	1U	—	
79,72	1u	—		—		79,6	1+br			79,619	1U	—	
77,84	4U	77,860	2	—		77,75	1+			77,625	1U	—	
67,20	6U	67,239	5	—		67,18	4+			67,033	4u	5267,05	2U
—		—		—		65,80	1 Ca?			65,566	1U	—	
53,94	1U	53,980	1	—		54,00	1+			53,807	1U	53	W, 1U
5177,60	2u	5177,620	2	—		5177,52	1+			5177,448	2u	5177	W, 1U
75,74	4u	75,778		—		75,72	2+			75,619	3u	75,6	1U
60,27	4u	60,279	5	—		60,10	5+			59,919	4u	59,917	1u
—				—		5094,1	1+			—		—	
5055,12	2u	Saunders		—		55,14	2			5054,975	2u	5055,0	W, 1U
—		—		—		4995,90	1			—		—	
4947,50	2u	—		—		47,50	2			4947,350	3u	4947,32	2u
34,24	10R	—		4934,25	15	34,26	100u			34,099	10R	34,097	10R
03,11	6r	—		—		03,05	2			02,898	4r	02,9	1U
00,13	8	—		00,11	8	00,11	10			4899,971	8	4899,973	8r
4877,99	2U	—		—		4877,8	2+br			77,650	3u	—	
—		4807,6		—		07,8	1+br			—		—	
—		4739,40		—		4739,5	1+br			—		—	
—		32,53		—		32,0	1+br			—		—	
4726,63	8R	—		4726,61	2	26,68	10	4726,72	3	4726,455	8r	4726,463	3
24,89	2r	—		—		24,96	1	—		24,742	3	—	
00,64	6r	4698,30		—		00,67	3+	00,8	1u	00,446	6r	00,444	1u
4691,74	6R	—		4691,78	2	4691,85	8	4691,82	8	4691,630	7R	4691,629	5
73,69	6v	70,95		—		73,75	3+	73,70	2v	73,621	7v	73,627	1u
—		—		—		63,0	1+br	—		—		—	
—		68,76		—		52,0	1+br	—		—		—	
42,38	1r	63,80		—		42,5	1+br	—		42,038	2r	—	
36,80	2r	51,60		—		36,7	1+br	—		36,333	3r	—	
28,45	4v	—		—		28,45	3+	28,4	1u	28,330	5v	28,30	1U
—		24,38		—		—		—		—		—	
20,19	4r	—		—		20,19	3	20,25	1u	19,978	5r	20,0	1U
05,11	2v	—		—		05,10	1+	—		05,012	3v	—	
00,02	4r	—		—		4599,97	8+	00,03	2r	4599,751	6R	4599,748	2r
4591,88	2v	—		—		91,92	2+	—		91,825	3v	91,7	1U
89,82	2v	—		—		89,83	2+	—		89,762	3v	—	
79,84	8R	—		4579,88	4	79,82	15+	4579,91	15	79,667	8R	79,667	6r
74,08	16R	—		74,19	3	74,02	10	74,18	8	73,881	6R	73,882	4r
54,21	10R	—		54,21	100	54,21	1000u	54,21	1000R	54,038	10R	54,038	10R
25,19	6	—		—		25,19	10	25,30	100R	24,946	8	24,945	7r
23,48	6R	—		23,31	10	23,48	10	23,45	2u	23,237	8r	23,242	3r
06,11	6	—				06,13	10	06,14	10	05,936	8	05,936	6

*) Saunders: 5405,2.

Kayser u. Runge		Saunders	Exner und Haschek				Schmitz			
			Bogen		Funke		Bogen		Funke	
4493,82	4 v	—	4493,79	6+br, v	4493,7	1 u	4493,641	5 v	4493,6	1 U
89,50	4 v	—	89,10	8+br, v	89,15	2 v	88,973	7 v	88,971	1 U
67,36	4	—	67,30	3+	67,37	2	67,129	3	67,1	1 U
32,13	6 R	—	32,10	10	32,11	15	31,914	7	31,914	6
13,96	2	—	13,89	2+	13,95	1	13,679	3	—	
07,10	4 r	—	07,07	5+	07,15	2	06,846	4 r	06,848	1 U
02,75	8 R	—	02,80	20+	02,80	15 r	02,550	8	02,557	6 r
4359,80	2	4376,05	4359,76	2	4359,83	1	4359,554	3	4359,557	1 U
50,49	8 R	—	50,60	15+	50,70	5 r	50,375	8	50,375	5 r
33,04	4 u	—	32,97	3+	32,8	1 u	32,919	4 v	32,90	1 U
25,38	2	—	25,34	3	25,38	1	25,152	3	25,152	1 u
23,15	4 v	—	23,05	3+ v	23,00	1 u	23,004	4 v	23,0	1 U
—		—	—		05,45	1	—		—	
4291,32	4	—	4291,33	5	4291,35	2	4291,165	4	4291,165	2
83,27	8 R	—	83,31	20+	83,93	20 r	83,111	8	83,115	8 r
64,45	4 u	—	64,45	2+	64,5	1 u	64,386	4 v	64,388	1 u
—		4252,6	—		—		—		—	
42,83	4 r	—	42,80	4	42,9	2 u	42,619	4 r	42,6	2 u
39,91	2 r	—	39,85	2+	40,0	1 u	39,576	3 r	39,6	2 u
24,11	4	—	24,20	5+	24,15	1	23,957	3	23,966	1 u
4179,57	2 r	—	4179,58	1+	—		4179,372	2 r	—	
66,24	4	—	66,17	10 r	4166,26	100 r	66,017	5 r	4166,049	7 r
32,60	2	—	32,58	5	—		32,444	5	32,444	3
30,88	8 R	—	30,83	100	30,91	800 R	30,683	8 R	30,683	8 r
10,46	2	—	10,35	1	—		09,884	2 u	—	
4087,90	1 U	4087,53	4087,6	1+br	—		4087,371	1 U	—	
85,55	1 U	84,94	85,0	1+br	—		85,322	1 U	—	
—		—	—		—		84,802	1 U	—	
—		81,1	81,1	1+br	—		81,347	W, 2 r	—	
79,56	1 U	—	—		—		—		—	
—		26,57	26,55	1+r	—		—		—	
—		—	3998,05	1	—		—		—	
3995,92	6	—	95,85	5	3995,85	2	3995,663	4	3995,664	3 U
93,60	10 R	—	93,55	100	93,69	20	93,395	8 R	93,395	7 r
—		—	83,06	1	—		—		—	
75,55	2 r	—	75,6	1+br	—		75,362	1 U	—	
—		3947,6	47,5	1+br	—		47,475	1 U	—	
—		45,6	45,3	1+br	—		45,173	1 U	—	
38,09	6	—	38,03	8	38,11	2	37,876	3	37,876	3
35,87	8 R	—	35,91	50	36,00	10 r	35,715	7 r	35,715	6 r
—		—	—		26,98	2	—		—	
17,42	4	—	17,38	2	—		—		—	
10,04	8 R	—	10,03	50 r	10,15	10 r	09,922	6 r	09,922	6 r
06,20	2	—	06,15	1+	—		—		—	
00,54	4 u	—	00,56	1+	—		—		—	
—		3895,2	—		—		—		—	
3892,93	2 u	—	3892,90	10 r	3892,42	500 r	3892,653	2 u	—	
91,97	6 u	—	91,90	50	—		91,788	8 r	3891,784	8 R
89,45	4	—	89,43	8	89,52	2	89,314	4	89,318	3
61,87	2 u	—	62,07	3+	—		61,905	2 u	—	
—		41,72	—		—		—		—	
3794,77	2 U	—	3794,88	2+	—		3794,771	5 v	—	
—		3787	—		—		—		—	
—		67,5	—		—		—		—	
01,87	2 u	—	01,90	1	—		01,716	2 u	—	
3689,28	2 u	—	3688,8	2+br, r	—		3688,473	W, 3 r	—	

Kayser u. Runge		Saunders	Exner und Haschek				Schmitz			
			Bogen		Funke		Bogen		Funke	
—		—	3675,45	1	—		3675,268	1 U	—	
3664,76	2 u	—	64,82	1	—		64,598	1 u	—	
62,62	6	—	62,71	3	3662,7	1 u	62,523	4	—	
—		3640,72	40,56	3	3649,38	1	40,391	3	—	
37,10	1 U	—	37,2	2 + br	—		36,946	3 u, r	—	
—		30,84	30,85	10 + Ca?	30,83	2	30,650	7 r	3630,7	1 U
11,17	6 u	—	11,20	3 + r	—		11,002	3 r	—	
3599,60	6	—	3599,62	3	3599,7	1	3599,429	4	3599,42	1 U
93,58	4 r	—	93,7	1 + br	—		93,282	3 r	—	
—		—	93,50	1	—		—		—	
—		—	90,15	1	—		89,918	1	—	
88,33	2 u	—	88,32	3	—		88,132	3	—	
86,64	2	—	86,69	2	86,68	1?	86,520	3	86,0	1 U
79,97	4 R	—	79,91	20 r	79,94	2	79,716	6 r	—	
77,79	4 u	—	77,81	3	77,77	1	77,616	4	77	1 U
76,20	1	—	76,24	2	—		76,047	3	—	
—		3572,0	—		—		—		—	
66,90	2 u	—	66,83	2	—		66,680	3	—	
62,23	1 u	—	62,19	2	—		61,981	3	—	
—		52,5	—		—		—		—	
48,14	2 u	48,14	47,99	3 +	—		47,767	4 u	—	
44,94	6 u, R	44,94	45,00	20 + r	45,0	1 u	44,713	6 r	—	
—		31,8	31,8	2 + br	—		—		—	
—		29,6	29,64	3	—		29,495	3	—	
25,23	6 u, R	—	25,30	20 r	25,3	1 u	25,025	6 r	—	
01,29	10 R	—	01,31	50	01,26	5	01,107	8 R	01,12	W, 5 u
—		—	—		—		—		—	
—		—	—		—		—		—	
—		3464,5	3464,7	1 + br	—		3464,233	2 R	—	
—		—			—		—		—	
3420,48	4 r, R	—	20,70	8 + br, r	—		20,405	7 r	—	
3377,19	4 r, R	—	3377,33	5 + br, r	—		3377,086	7 r	—	
—		—	—		3369,85	1	—		—	
—		—	—		68,32	3	—		—	
57,00	6 u, R	—	57,15	4 + r	—		56,894	6 r	—	
—		—	—		49,5	1?	—		—	
—		—	—		32,2	1 U	—		—	
23,06	4 r	—	23,3	2 + br, r	—		22,970	4 r	—	
15,90	2 u	—	15,92	1 +	—		15,803	2 u	—	
3298,25	4 r	—	3298,3	1 + br, r	—		—		—	
—		—	—		3286,90	1	—		—	
81,96	4 r	—	82,1	2 + br, r	81,6	1 u	3281,735	4 r	—	
—		—	70,30	1 +	69,8	1 u	70,108	1 u	—	
—		—	—		67,00	1	—		—	
62,75	2 r	—	63,0	2 + br, r	—		62,402	3 R, r	—	
—		—	53,2	1 +	—		—		—	
—		—	—		35,0	1	—		—	
23,11	1 U	—	23,0	2 + br, r	—		22,5	W, 2 U	—	
04,09	1 U	—	04,5	1 + br, r	—		03,874	1 u	—	
—		—	—		3195,31	1	—		—	
3184,45	1 U	—	3184,5	1 + br	—		—		—	
—		3174	—		—		—		—	
—		65	—		63,42	1	—		—	
—		—	—		52,76	1	—		—	
19,48	1 U	—	—		19,26	1	3119,654	3	—	
08,37	2 u	—	08,3	1 + br	—		08,176	2 u	—	

Kayser u. Runge		Saunders	Exner und Haschek				Schmitz			
			Bogen		Funke		Bogen		Funke	
—		—	—		3104,00	1	—		—	
—		—	—		3080,1	1	—		—	
—		—	—		79,20	2	—		3079,124	W, 1 U
3071,71	6 R	—	3071,72	20	71,75	3	3071,615	8 R	71,615	6 R
—		—	—		43,84	1	—		—	
—		—	—		14,45	1	—		—	
—		—	—		2962,58	1	—		2962,341	1 U
—		—	—		60,10	1	—		—	
—		—	—		39,03	1	—		39,318	1 U
2785,22	8 u	—	2785,36	2	—		2785,264	6 v	—	
71,51	6	—	71,46	1	2771,60	3 r	71,354	3	2771,412	3 r
—		—	—		46,2	1 u	—		—	
—		2739,12	39,38	2	—		39,243	4	—	
—		—	—		31,55	1	—		—	
02,78	4 R	02,78	02,70	2	02,7	1 u	02,646	6 r	02,649	2 u
—		—	—		2682,10	1	—		2681,940	1 U
2647,41	4	2647,41	2647,42	2	47,42	2 r	2647,280	4	47,280	4 r
—		46,65	—		—		—		—	
41,52	4	—	41,55	1	41,55	1	41,390	2	41,390	2 r
34,91	8	—	34,90	1	34,96	10 r	34,795	5	34,802	7 r
2596,89	4 R	2597,26	2596,87	1	—		2596,678	6 r	—	
—		92,40	—		—		—		—	
—		—	—		2570,9	1 U	—		—	
—		—	—		59,71	2	—		2559,584	1 U
—		44	—		—		—		—	
—		—	—		31,15	1	—		30,992	1 U
—		—	—		28,60	5 r	—		28,506	6 r
—		—	—		24,00	1	—		24,113	2
—		—	—		20,24	1	—		19,249	1 U
—		—	—		10,3	1	—		09,154	1 U
—		—	—		05,26	1	—		05,089	1 U
—		00,27	—		—		—		—	
—		—	—		2476,92	1	—		2476,162	2 U
—		2473,20	—		—		—		—	
—		—	—		18,20	1	—		—	
—		—	—		2373,22	1	2373,109	3	2373,109	1 u
2347,67	6	—	2347,65	1	47,70	10	47,577	5	47,574	6 v
35,33	8 R	—	35,38	3 u	35,39	20 R	35,247	6 R	35,246	10 R
—		—	—		31,30	2	—		31,125	2 u
—		—	—		23,69	1	—		23,580	1 u
04,32	8 R	—	04,36	3 u	04,33	15 R	04,216	6 R	04,212	8 R
—		2286,21			—		—		2286,113	1 U
—		—			2280,91	1	—		80,757	1 u
2254,80	4	—			84,89	2	2254,732	3	54,728	3
45,72	4	—			45,76	1	45,613	3	45,613	3
—		35,50			—		—		—	
—		32,79			—		—		—	
16,64	1	14,79			—		16,577	2	—	
—		01,07			—		14,639	2	—	
—		2154,02			—		—		—	
—		2082,8			—		—		—	
—		55,0			—		—		—	
—		1987,8			—		—		—	

Gesetzmäßigkeiten.

Sobald eine einigermaßen hinreichende Genauigkeit in der Bestimmung der Wellenlängen erreicht war, begann man sich mit der Frage zu beschäftigen, ob und inwieweit die Anordnung der Spektrallinien eine Gesetzmäßigkeit erkennen lasse. Mit der Beantwortung dieser Frage hoffte man Anhaltspunkte zu gewinnen für eine gut fundamentierte Theorie von dem Wesen, den Kräften und Bewegungen der Atome oder ihren Ladungen.

Man ist zu dem Ergebnis gekommen, daß die den Linien entsprechenden reziproken Werte anzusehen seien als die Schwingungszahlen der das Licht emittierenden Teilchen. Den Träger der Emission sieht man heute allgemein in einer den Atomen zukommenden elektrischen Ladung. Ferner ist man sich darin einig, daß sich die Spektrallinien zu dem emittierenden Körper verhalten wie die Töne eines schwingenden Körpers zu diesem. Ebenso wie dort, sollen hier die Schwingungen bedingt sein durch die Dimensionen und die Masse des Körpers und durch die wirkenden Kräfte. Es soll analog der den Grundton erzeugenden Schwingung auch hier eine Hauptschwingung bestehen, den Nebentönen entsprechen Nebenschwingungen, deren stärkeres oder schwächeres Auftreten von der Art der Erregung abhängt. In der Akustik ist es in vielen Fällen gelungen, die Schwingungszahlen sämtlicher möglichen Töne durch eine mathematische Formel auszudrücken. Es lag nahe, auch für die Spektrallinien eine solche Formel ausfindig zu machen, und diese Bemühungen sind nicht ohne Erfolg geblieben.

Man hat die durch eine Formel dargestellten Linien in ihrer Zugehörigkeit zu derselben Gruppe als Serie bezeichnet. Die Serien werden unterschieden als Banden- und Linienserien. Für die Bandenserien hat namentlich Deslandres Gesetzmäßigkeiten nachgewiesen. Spezielle Untersuchungen für die Banden des Bariumspektrums machten Olmstedt, Rösch, Hoeller, Hartley, Börsch, Lecoq.

Im folgenden möchte ich einiges über die Gesetzmäßigkeiten für Linienserien im allgemeinen und für die des Ba-Spektrums im besonderen ausführen. 1869 erwähnt Mascart, daß sich bei Na sechs Paare von Linien fänden, die fast denselben Abstand hätten und daß sich im Mg-Spektrum noch zweimal die drei Linien der Gruppe b wiederholten. Lecoq findet zu derselben Zeit Gesetzmäßigkeiten im Spektrum von K und Rb, 1871 Stoney bei den Wasserstofflinien, Soret bei Mg und Cd. D'Arrest gibt eine Formel, um die noch nicht als solche erkannte Heliumlinie D_3 in Be-

ziehung zu den Linien eines bekannten Elementes zu setzen. Die bis hierhin erlangten Resultate waren wenig befriedigend. Man hatte meist nach harmonischen Beziehungen gesucht, was, wie Schuster 1879 dartat, ganz verfehlt war. Schuster kam auf Grund eingehender Untersuchungen zu dem Schlusse, daß eine wirkliche Ursache vorhanden sei, die dem Gesetze harmonischer Beziehungen zwischen den Linien entgegenwirke. Zugleich gibt er an, daß aber doch Gesetzmäßigkeiten vorhanden seien. Von den sechs Paaren bei Na bemerkt er, daß ihr Abstand in der Richtung zu kürzeren Wellenlängen stets kleiner werde. Eine zahlenmäßige Beziehung vermochte er nicht nachzuweisen. Weitere Gesetzmäßigkeiten in der Lagerung der Linien entdeckten Liveing und Dewar. Sie gehen auch auf das Aussehen der Linien näher ein: Na zeigt 13 Paare im Sichtbaren, abwechselnd schärfer und unschärfer, nach Violett hin schwächer und näher beieinander. K läßt Gruppen von je 4 Linien erkennen, die alle unscharf sind. Bei Mg finden sich im Ultravioletten Tripletserien, abwechselnd scharf und unscharf, ebenso bei Ca und Zn. Al besitzt Paare und Triplets, Tl vierfältige Gruppen, wo je zwei Linien größere Intensität als die anderen zeigen. Von größter Wichtigkeit war das Vorgehen Hartleys, der 1882 statt der bisher benutzten Wellenlängen die Schwingungszahlen einführt. Er findet, daß die Differenzen der Schwingungszahlen für die Komponenten in jeder Serie für alle Glieder dieselben sind. Derartige Untersuchungen macht 1889 auch Julius; Kayser und Runge weisen diese konstante Differenz nach für Sn, Pb, Sb, Bi, Rydberg bei Cu und A. Es handelte sich hier um unregelmäßig verteilt liegende Gruppen von Linien.

Balmer konnte 1885 zum ersten Male eine ganze Serie in einer Formel ausdrücken. Er kannte aus Ångströms Messungen die vier ersten Wasserstofflinien. Zu diesen suchte er den kleinsten gemeinsamen Faktor, $h = 3645{,}6$. Die vier Linien ergeben sich durch Multiplikation von h mit $\frac{9}{5}, \frac{4}{3}, \frac{25}{21}, \frac{9}{8}$. Durch Multiplikation des zweiten und vierten dieser Faktoren im Zähler und Nenner mit 4 ergibt sich $\frac{3^2}{3^2-2^2}, \frac{4^2}{4^2-2^2}, \frac{5^2}{5^2-2^2}, \frac{6^2}{6^2-2^2}$, allgemein $\frac{m^2}{m^2-n^2}$, wo m und n ganze Zahlen sind. Für die erste Serie ist $n = 1$, für die zweite $n = 2$ ... Die von Balmer in dieser Weise berechneten Werte zeigten eine gute Übereinstimmung mit den Messungen Ångströms. Cornu und Ames machen genauere Messungen. Ames prüft an diesen, die er aufs Vakuum reduziert, die Balmer-

sche Formel und findet zufriedenstellende Resultate. Ebenso bestätigten Untersuchungen Deslandres an neu entdeckten Wasserstofflinien die Richtigkeit der Balmerschen Formel.

Cornu stellt 1886 für je zwei Serien von Al und Tl folgende Beziehung auf:

$$\lambda_1 = 47{,}30 + 0{,}43783\,h, \qquad \lambda_2 = 47{,}18 + 0{,}43678\,h,$$
$$\lambda_1 = 94{,}61 + 0{,}29776\,h, \qquad \lambda_2 = 111{,}31 + 0{,}75294\,h,$$

wo λ_1 und λ_2 die Linien der Serie von Al und Tl sind, h = Wellenlänge der entsprechenden Wasserstofflinie. Er schrieb nämlich diesen beiden Serien einen gleichen Bau zu mit der Wasserstoffserie. Seine Annahme wurde aber später widerlegt. Kayser und Runge finden 1888 in einer ganzen Anzahl von Spektralinienserien, die denselben Charakter wie die Wasserstoffserie aufweisen. Da das vorliegende Zahlenmaterial nicht genau genug ist, werden die Spekra neu photographiert und ausgemessen. Die Spektra der fünf Alkalien zeigen sich vollkommen gesetzmäßig gebaut, auch Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Hg weisen Gesetzmäßigkeiten auf, für die ihre Formeln:

$$\frac{1}{\lambda} = a + b\,n^{-1} + c\,n^{-2} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\lambda} = a + b\,n^{-2} + c\,n^{-4}$$

gut passen. Die Wellenlängen werden aufs Vakuum umgerechnet. a, b, c sind Konstanten, n durchläuft die Reihe der ganzen Zahlen. Rydberg stellt die Serienformel:

$$\frac{1}{\lambda} = A + \frac{B}{(m + \mu)^2}$$

auf, bei der m nacheinander durch die ganzen Zahlen zu ersetzen ist und μ zwischen 0 und 1 liegen soll. Hier sind A, B, μ Konstanten. Durch Auflösen in eine Reihe erkennt man, daß diese Formel ebenso gebaut ist, wie die von Kayser und Runge, nur enthält sie m nicht in der zweiten und vierten, sondern in der zweiten und dritten Potenz. Für die größeren Wellenlängen paßt sie schlechter als jene. Größere Genauigkeit gibt sie nach Kayser, Spektroskopie II, in der Ergänzung:

$$\frac{1}{\lambda} = A + \frac{B}{(m + \mu)^2} + \frac{C}{(m + \mu)^4} + \cdots$$

Rydberg behauptet, die Konstante B sei für alle Serien dieselbe, und zwar jene, die in der Balmerschen Formel vorkomme. Doch ergeben sich für diesen Wert B derartige Differenzen zwischen berechneten und gemessenen Wellenlängen, daß Rydbergs Annahme nicht richtig sein kann. Wohl finden auch Kayser und Runge, daß sich B in sehr engen Grenzen bewegt. Balmer stellt 1897 eine Serienformel:

$$\lambda_n = a \cdot \frac{(n+c)^2}{(n+c)^2 - b} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\lambda_n} = A - \frac{B}{(n+c)^2}$$

auf, die also gleich der Rydbergschen ist. Doch schreibt Balmer der Konstanten B keine allgemeine Gültigkeit zu. Modifikationen der Rydbergschen Formel geben Pickering, Thiele und Ramage. Letzterer bringt eine weitere Konstante und das Atomgewicht in die Formel hinein. Stoney setzt in der Balmerschen Formel $n = x$, $\frac{1}{m} = y$ und erhält so die Gleichung einer Parabel. Dadurch kommt er auf die Vermutung, die Serien könnten wohl überhaupt durch die Gleichungen der Kegelschnitte dargestellt werden. Tatsächlich findet er einige Annäherungen. Er gibt auch den negativen Schwingungszahlen einen Sinn: Das emittierende Teilchen soll einen umgekehrten Umlauf machen wie bei positiven Schwingungszahlen. Weitere Serienformeln stammen von Rummel und Ritz. Ritz führt wieder eine allgemein gültige Konstante N ein, ν ist die Schwingungszahl für die aufs Vakuum reduzierte Linie, A die Schwingungszahl der ersten Nebenserienlinie, genannt Grenze, α und β sind Konstanten. Die Formel lautet:

$$\nu = A - \frac{N}{[m + \alpha + \beta(A - \nu)]^2}.$$

Nach dem Vorgehen von Kayser und Runge nennt man die Serie mit den stärksten, für das Spektrum charakteristischen Linien, die Hauptserie, entsprechend die anderen mit den schwächeren und unscharfen Linien erste, zweite ... Nebenserie. Rydberg gelang es, eine zahlenmäßige Beziehung zwischen der Hauptserie und der zweiten Nebenserie aufzustellen:

Hauptserie: $n = A - N_0 (m + \mu)^{-2}$,

2. Nebenserie: $n = A_1 - N_0 (m + \sigma)^{-2}$.

Für die Hauptserien ist $m = 1$, für die Nebenserien $m = 2$ für das erste Glied. Außerdem fand er folgende Beziehungen:

$$A = N_0 (1 + \sigma)^{-2} \quad \text{und} \quad A_1 = N_0 (1 + \mu)^{-2},$$

aus denen sich die Serienformel in dieser Fassung ergibt:

Hauptserie: $\frac{n}{N_0} = (1 + \sigma)^{-2} - (m + \mu)^{-2}$,

2. Nebenserie: $\frac{n}{N_0} = (1 + \mu)^{-2} - (m + \sigma)^{-2}$.

Durch Kombination folgt weiter:

$$A - A_1 = A - N_0 (1 + \mu)^{-2},$$

in Worten: Die Schwingungszahl der ersten Linie der Hauptserie ist gleich der Schwingungsdifferenz der letzten Linie der Hauptserie und der letzten Linie der Nebenserie. Diese Gesetzmäßigkeit

bestätigte Schuster 1896 durch eigene unabhängige Untersuchungen.

Fußend auf dieser Anordnung gibt Dunz 1911 eine Berechnung und Zusammenstellung der bisher bekannten Serien.

Liveing und Dewar wie auch Kayser und Runge erwähnen, daß sie im Ba-Spektrum keine zahlenmäßige Gesetzmäßigkeiten hätten feststellen können. Wohl finden die beiden letztgenannten Forscher einige Triplets von verschiedener Größe. Rydberg gibt drei Linienpaare mit gleicher Schwingungsdifferenz an:

6497	4934	4900
5853	4554	4525

Ritz führt die zweite Nebenserie eines Dupletsystems an, analog dem bei Ca und Sr, Saunders zwei Nebenserien eines Tripletsystems und den Anfang einer ultravioletten Serie einfacher Linien. Dunz konstatiert eine auffällige Abweichung bei der ersten Nebenserie des Tripletsystems.

Um einen Vergleich mit meinen Angaben zu ermöglichen, lasse ich die Tabelle von Saunders folgen. H.S. = Hauptserie, N.S. = Nebenserie, D = Differenz der Schwingungszahlen.

		D
H.S.	4934,24 4554,21	1690,7
I. N.S.	4166,24 4130,88 3891,97	1691,0
	2641,51 2634,91 2528,52	1691,0
	2235,50 2232,90 2154,02	1691,2
	...... 2055,0 1987,7	1650
II. N.S.	4900,13 4525,19	1690,5
	2771,51 2647,41	1690,9
	2286,21 2201,07	1691,3
	2082,8	

Saunders gibt die Linie 2528,52 als von **Exner** und **Haschek** gemessen an, während sie sowohl nach den alten wie den neuesten Tabellen der Autoren 2528,60 ist. Für diesen Wert dürfte D weniger gut passen.

Ich gebe die der Tabelle **Saunders** entsprechende mit den von mir gemessenen Werten. Die Wellenlängen sind nach der Tafel für Reduktion aufs Vakuum in **Kaysers** zweitem Band der Spektroskopie umgerechnet worden. Die Anordnung ist nach Triplets und Duplets gemacht. Für erstere ist D_1 die Differenz der Schwingungszahlen für die beiden äußeren Linien, D_2 die für die Schwingungs-

Triplets.

λ	$\frac{1}{\lambda}$	D_1	D_2	D_3
5800,299 5519,115 ?	17235,8 18113,9 —	—	878,1	—
4902,898 4700,446 4619,978	20390,5 21268,7 21639,2	1248,7	878,2	370,5
4493,641 4323,004 ?	22247,7 23125 7 —	—	878,1	—
4239,576 4087,371 4026,41	23580,8 24459,0 24829,2	1248,4	878,2	370,2

Duplets.

λ	$\frac{1}{\lambda}$	D
6496,902 5853,699	15387,8 17078,6	1690,8
4899,971 4524,946	20402,7 22093,7	1691,0
4934,099 4554,038	20261,6 21952,6	1691,0
4166,017 (4130,683 3891,788	23997,2 24202,4) 25688,0	1690,8
2771,354 2647,280	36073.2 37763,9	1690,7
2641,390 (2634,795 2528,506	37847,9 37942,6) 39537,5	1689,6

zahlen der ersten und zweiten, D_3 dasselbe für die zweite und dritte Linie. Die Linie 4026 habe ich in meinem Spektrum nicht gefunden, sondern den von Saunders angegebenen Wert nach der Korrektionstabelle auf die internationalen Normalen reduziert.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Kayser, für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse herzlichst zu danken.

Literatur.

H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie **I. II.** und **V.**

G. Kirchhoff u. R. Bunsen, Chemische Analyse durch Spektralbeobachtung. Pogg. Ann. **110.** 1860.

G. Kirchhoff, Untersuchungen über das Sonnenspektrum und die Spektra der chemischen Elemente. Abhandl. Berlin. Akad. 1861 und 1863.

W. Huggins, On the spectra of some of the chemical elements. Phil. Trans. **154.** II. 1864.

R. Thalén, Om spectralanalys. Upsala Univers. åsskr. 1866.

R. Thalén, Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. Nova acta reg. soc. sc. Upsal. (3) **6.** 1868.

Lecoq de Boisbaudran, Sur la constitution des spectres lumineux. C. R. **69.** 1869 und C. R. **70.** 1870.

J. N. Lockyer, Researches in spectrum analysis in connection with the spectrum of the sun. No. I. Phil. Trans. **163.** 1873 und No. II. Phil. Trans. **163.** 1873 und No. IV. Phil. Trans. **164.** 1874.

Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. Paris 1874.

Rand Capron, Photographed spectra, London 1877.

G. Ciamician, Über die Spektren der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen. Wien. Ber. **76.** II. 1877.

J. N. Lockyer, Note on some spectral phenomena observed in the arc produced by a Siemens' machine. Proc. Roy. Soc. **28.** 1879.

J. Parry and A. E. Tucker, On the application of the spectroscope to the analysis of iron and steel. Engineering **27** u. **28.** 1879.

C. Ciamician, Spektroskopische Untersuchungen. Wien. Ber. **82.** 1880.

G. D. Liveing and J. Dewar, On the ultra-violet spectra of the elements. Phil. Trans. **174.** 1883.

R. Thalén, Sur le spectre du fer obtenu à l'aide de l'arc électrique. Nov. act. reg. soc. sc. Upsal. (3) **12.** 1884.

H. Kayser und C. Runge, Über die Spektren der Elemente. 4. Abschnitt. Abhandl. Berlin. Akad. 1891.

E. Demarçay, Spectres électriques. Paris 1895.

H. A. Rowland, Preliminary table of solar spectrum wave-lenghts. Chicago 1896—1898.

W. J. Humphreys, Changes in the wave-frequencies of the lines of emission spectra . . . Astroph. J. **6.** 1897.

F. Exner und E. Haschek, Über die ultravioletten Funkenspektra der Metalle. Wien. Ber. **106.** IIa. Funkenspektrum 1897.

A. de Gramont, Analyse spectrale de quelques minéraux non conducteurs par les sels fondus et réactions des éléments. C. R. **126.** 1898.

H. Lehmann, Die ultraroten Spektren der Alkalien. Freiburg 1900.

H. Lehmann, Photographie der ultraroten Spektren der Alkalimetalle. Dissert. Freiburg 1901.

C. Runge und F. Paschen, Über die Zerlegung einander entsprechender Serienlinien im magnetischen Felde. Berlin. Ber. 1902.

H. Lehmann, Photographie der ultraroten Spektren der Erdalkalimetalle. Ann. d. Phys. (4) **8.** 1902.

F. Exner und E. Haschek, Tabellen der Funkenspektra. Wien 1902.

O. Lummer und E. Pringsheim, Zur anomalen Dispersion der Gase Phys. Zeitschr. **4.** 1903.

A. S. King, Some effects of change of atmosphere on arc spectra with reference to series relations. Astroph. Journ. **18.** 1903.

W. von Bolton, Über elektrodisches Leuchten und eine neue spektroskopische Methode. Zeitschr. f. Elektrochem. **9.** 1903.

F. Exner und E. Haschek, Tabellen der Bogenspektra. Wien 1904.

J. Steinhausen, Über „enhanced lines“. Dissert. Bonn 1904.

H. Hermann, Messung der Wellenlängen roter Linien in einigen Bogenspektren. Dissert. Tübingen 1904.

H. W. Morse, Spectra from the Wehnelt interruptor. Astroph. Journ. **19.** 1904.

L. Puccianti, Metodo interferenziale per lo studio della dispersione anomala nei vapori. Mem. soc. spettr. Ital. **33.** 1904.

Ch. Fabry, Sur les spectres des fluorures alcalino-ferreux dans l'arc électric. C. R. **140.** 1905.

A. Hagenbach und H. Konen, Atlas der Emissionsspektra. Jena 1905.

P. G. Nutting, Line structure. Astroph. Journ. **23.** 1906.

P. Zonta, Su la teoria degli spettri moltiplici. Nuovo Chim. (5) **11.** 1906.

Lord Blythwood and W. A. Scoble, Photographs of certain arc spectra from λ 5800 to λ 8500. Astroph. Journ. **24.** 1906.

L. Puccianti, Studio elettrico e ottico dell'arco alternativo. Nuovo Chim. (5) **13.** 1907.

Fr. Schön, Beiträge zur Kenntnis der anomalen Dispersion von Metalldämpfen. Dissert. Jena 1907.

J. H. Pollock and A. G. G. Leonard, On the quantitative spectra of barium, strontium . . . Proc. Roy. Dublin. Soc. (2) **11.** 1907.

W. J. Humphreys, Arc spectra under heavy pressure. Astroph. Journ. **26.** 1907.

V. Hoeller, Untersuchungen über den langwelligen Teil des Bariumspektrums. Dissert. Bonn 1908.

B. E. Moore, Über die Zerlegung der Spektrallinien von Ba, Y, Zr und Os im magnetischen Felde. Ann. d. Phys. (4) **25.** 1908.

W. Ritz, Über ein neues Gesetz der Serienspektren. Phys. Ztsch. **9.** 1908.

F. A. Saunders, Series in the spectrum of barium. Astroph. Journ. **28.** 1908.

A. Dufour, Modifications normales et anomales, sous l'influence d'un champ magnétique, de certaines bandes des spectres d'emission de molécules de divers corps à l'état gazeux. Radium. **5.** 1908.

E. Goldstein, Über Erzeugung von Linienspektren. Ann. d. Phys. (4) **27.** 1908.

V. Carlheim-Gyllensköld, Sur les luminescences causées par les rayons-canaux. Ark. f. Mat. Astron. och. Fysik. **4.** Nr. 33. 1908.

H. Geisler, Zur anomalen Dispersion des Lichtes in Metalldämpfen. Dissert. Bonn 1909.

W. Ritz, Series in the barium spectrum. Astroph. Journ. **29.** 1909.

F. A. Saunders, New series in the spectra of Ca, Sr and Ba. Physic. Rev. **28.** 1909.

Lecoq de Boisbaudran, Sur les spectres de bandes du baryum et de l'aluminium. C. R. **149.** 1909.

J. M. Eder und E. Valenta, Wellenlängenmessungen im sichtbaren [und roten] Bezirke der Funkenspektren. Wiener Ber. **118.** IIa. 1909.

J. M. Eder und E. Valenta, Wellenlängenmessungen im sichtbaren Bezirke der Bogenspektren. Wien. Ber. **119.** IIa. 1910.

H. Kayser, Ch. Fabry, F. S. Ames, Secondary standards of wave-lenghts, international system, in the arc spectrum of iron. Astroph. Journ. **32.** 1910.

H. M. Randall, Zur Kenntnis ultraroter Linienspektra. (Spektren von Silber, Kupfer, Cäsium, Rubidium, Strontium, Barium.) Ann. d. Phys. (4) **33.** 1910.

F. A. Saunders, Series in the spectra of Calcium, Strontium and Barium. Astroph. Journ. 32. 1910.
F. E. Baxandall, Solar Physics Committee, 1910.
B. Dunz, Bearbeitung unserer Kenntnisse von den Serien. Dissertation. Tübingen 1911.
F Exner und E. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. I und II. Leipzig und Wien 1911.
J. M. Eder und E. Valenta, Atlas typischer Spektren, Wien 1911.

Messungen am Antimonspektrum.

Von

Heinrich Schippers.

Vorliegende Arbeit, die auf Anregung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. H. Kayser im physikalischen Institut der Universität Bonn angefertigt wurde, hat den Zweck, auf Grund der neuen internationalen Normalen eine genauere Bestimmung der Wellenlängen des Antimons im Bogen und Funken herbeizuführen.

Das Bogenspektrum.

Das Bogenspektrum des Antimons ist weniger häufig untersucht worden als das Funkenspektrum. G. D. Liveing und J. Dewar[17]) messen im Jahre 1883 zum ersten Male den ultravioletten Teil, was 1897 von F. Exner und E. Haschek[27]) wiederholt wird. Erst Kayser und Runge[21]) untersuchen das ganze Spektrum soweit es damals möglich war von λ 5743 bis λ 2061. Sie finden, daß das Spektrum Gesetzmäßigkeit aufweist. Es kommen zwar keine Serien vor, sondern nur eine Gruppe von Linien, die sich viermal wiederholen.

Frl. Kretzer[43]) (1910) untersucht das Bogenspektrum von λ 7480 bis λ 5691, Eder und Valenta[41]) (1910) von λ 5632 bis λ 5490 und H. M. Randall[44]) (1911) den ultraroten Teil von λ 12118 bis λ 9519. Außerdem finden sich im „Atlas der Emissionsspektra“ von A. Hagenbach und H. Konen[35]) und im „Atlas typischer Spektren“ von Eder und Valenta[47]) (1911) Photographien des Antimonbogens.

Das Spektrum wurde photographiert an einem **Rowlandschen** Konkavgitter.

Der Krümmungsradius des großen Gitters des Physikalischen Instituts beträgt 6,34 m. Das Gitter hat 20000 Linien pro Inch (1 Inch gleich 2,54 cm). Die Größe der Dispersion ist so, daß auf 50 cm der Platten ungefähr 500 Å. in der zweiten Ordnung kommen. Die Platten, die ich benutzte, waren 50 cm lang und für den ultravioletten und sichtbaren Teil gewöhnliche und orthochromatische Platten von Dr. Schleußner. Für den roten Teil wurden „Colour Sensitiv Plates" der englischen Firma Wratten and Wainright, die bis λ 7600 gut empfindlich sind, angewandt. Entwickelt wurde mit Agfa-Rodinal-Entwickler (1 Teil Rodinal zu 20 Teilen Wasser); fixiert mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium.

Da das Antimon einen niedrigen Schmelzpunkt hat (630°), ist es unmöglich Stücke des Metalls direkt als Elektroden in den Stromkreis einzuschalten, es muß vielmehr in den Kohlebogen gebracht werden. Zu diesem Zwecke wurden 12 mm dicke homogene Kohle bis auf einen kleinen Rand ausgebohrt und mit Antimonstückchen gefüllt, die im Lichtbogen zusammengeschmolzen wurden. Die so gefüllte Kohle wurde als positive Elektrode benutzt, während die negative Elektrode durch einen einfachen Kohlestab dargestellt wurde. Da das Antimon schnell verdampft, war es nötig, immer neue Stückchen aufzulegen, um eine möglichst große Intensität zu erhalten. Zum gleichen Zwecke wurde das Licht durch eine Quarzlinse auf den Spalt konzentriert. Die sich entwickelnden schweren Antimonoxyddämpfe wurden durch einen außerhalb der Dunkelkammer angebrachten Elektroventilator abgesaugt. Dieser steht durch Röhren mit einem trichterförmigen Abzug, der an der Schiene, auf der der Spalt sich bewegt, entlang geführt werden kann, in Verbindung. Bei einer Spannung von 220 Volt und einer Stromstärke von 8—10 Ampère brannte der Bogen ziemlich ruhig. Die Aufnahmen erstrecken sich von λ 6648 bis λ 2000. Von λ 5700 bis λ 2500 wurde, um eine möglichst große Dispersion zu bekommen, in der zweiten Ordnung photographiert; unter λ 2500 und über λ 5700 in der ersten Ordnung. Dabei mußten im roten Teil, wo das Ultraviolett der dritten Ordnung mit dem Rot zweiter Ordnung zusammenfällt, die kürzeren Wellen absorbiert werden. Dies geschah durch ein parallelwandiges Glasgefäß, das mit einer Lösung von Kaliumbichromat von passender Konzentration gefüllt war. Dieses Lichtfilter wurde vor den Spalt gestellt. Die Dauer der Aufnahmen

im sichtbaren Spektrum schwankte zwischen 25 Minuten im violetten Teil bis zu 3 Stunden im roten. Im äußersten Rot dagegen mußte ich bis zu 10 Stunden belichten. Das Auffinden der Linien wurde hier durch das Auftreten der unzähligen Linien und Banden der Kohle sehr schwierig. Über λ 6648 erhielt ich trotz 12 stündiger Belichtung keinen Antimoneindruck auf der Platte. Um geeignete Normalen zur Ausmessung des Spektrums zu erhalten, wurde nach jeder Aufnahme das Eisenspektrum auf die zur Hälfte abgeblendeten Platte entworfen. Über λ 6494 wurde für die Aufnahmen der ersten Ordnung das Eisenspektrum der zweiten Ordnung benutzt. Dies war möglich, da nach früheren Angaben an dem Gitter, welches ich zur Verfügung hatte, das Spektrum der ersten Ordnung mit dem der zweiten, so wie es die Theorie verlangt, zusammenfällt.

Das Ausmessen der Platten wurde auf der Teilmaschine des Physikalischen Instituts ausgeführt. Diese besitzt eine Schraubenganghöhe von 0,33 mm und läßt noch $^1/_{1000}$ dieser Größe ablesen. Die Linien wurden auf das Fadenkreuz eines zehnmal vergrößernden Mikroskops eingestellt.

Jede Messung ist das Resultat aus vier Einstellungen, die sich aus einem zweimaligen Hin- und Rückgang ergeben. Durch dies Vorwärts- und Rückwärtsführen des Schlittens wird der tote Gang der Schraube und durch eine halbe Umdrehung des Schraubenkopfes und neues Einstellen des Fadenkreuzes nach dem zweiten Passieren der Platte der periodische Fehler der Schraube eliminiert. Im allgemeinen wurden zwei voneinander unabhängige Messungen auf verschiedenen Platten gemacht. Stieg die Abweichung der Messungen über 0,006 A., so wurden sie wiederholt. Als Vergleichsspektrum nahm ich, wie schon erwähnt, die internationalen Normalen des Eisens, die nach dem Atlas von Kayser und Runge festgelegt wurden. Unter λ 2373 wurden die Wellenlängen durch Extrapolation gefunden. Man nimmt zu diesem Zweck die beiden letzten Normalen und geht über die letzte bis zu zwei möglichst scharfen Linien hinaus. Diese werden dann für die weiteren Messungen als Normalen angenommen. Da ich über 300 A. von λ 2373 bis λ 2065 extrapolieren mußte, ist es klar, daß leicht Ungenauigkeiten auftreten können und deshalb eine Angabe der tausendstel Angström-Einheiten keinen Wert hat. Eine zweite Fehlerquelle stellte sich dadurch ein, daß manchmal Messungen derselben Linien auf verschiedenen Platten eine konstante Differenz zeigten. Ich glaube diese Erscheinung nur auf Erschütte-

rungen beim Einstellen der Lampe oder Abblenden der halben Platte erklären zu können. Denn, da die Kassette den Krümmungsradius des Gitters hat, und die Platte durch einen Gummistreifen der Kassette fest angepreßt wird, also in einem Spannungszustande sich befindet, so können leicht beim Einschieben der Abblendevorrichtung Verschiebungen entstehen. Diesen Fehler kann man dadurch beseitigen, daß man Spuren von Eisen in den Bogen bringt, und so bei der Hauptaufnahme die Eisenlinien erhält, was allerdings das Herausfinden der eigentlichen Metallinien schwieriger gestaltet. Die Platten, die keine Verschiebung gegeneinander zeigten, habe ich als normal angenommen und die übrigen darauf bezogen.

Sodann war bei verschiedenen Linien noch eine Korrektion infolge der Dispersionskurve, die von Kayser aufgestellt worden ist, nötig. Im allgemeinen war sie aber so klein, daß sie bei den unscharfen Linien innerhalb der Fehlergrenze lag.

Was meine Messungen im Vergleich mit den früheren Angaben angeht, so habe ich alle Linien, die Kayser und Runge zwischen λ 5730 und λ 2068 angeben, wiedergefunden. Dagegen war es mir unmöglich, die von Frl. Kretzer angegebene Linie λ 6495 auf irgend einer Platte zu finden.

Mit den Messungen wurde gleichzeitig mittels der an der Teilmaschine befindlichen Druckvorrichtung Bemerkungen über den Charakter und die Intensität der Linien gemacht. Doch können die Intensitätsangaben keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben, da sie rein subjektiv sind, und von der Belichtungsdauer und der Empfindlichkeit der Platten abhängen. Die Intensitätsangaben sind die von Prof. Kayser angegebenen. Die Zahl 0 gilt für die schwächsten, 10 für die stärksten Linien; R bedeutet Umkehr; u unscharf; W Wisch; r nach Rot verbreitert; v nach Violett verbreitert. Im Roten mußten zahlreiche Linien wegen ihrer geringen Intensität anpunktiert werden. Als Verunreinigungen fanden sich Ba, Pb, Ag, Al, Si. In der folgenden Tabelle zeigen die ersten Spalten die alten Messungen, dann kommen die von mir gefundenen Linien, und in der letzten Kolumne die Intensitäten.

Tabelle 1. Das Bogenspektrum.

Kretzer	Eder und Valenta	Kayser und Runge	Schippers	Intensität
7480,194				
7445,194				
7367,404				
7343,407				
7279,591				
7276,081				
7181,089				
7145,840				
6648,344			6648,134	2
6611,646			6611,411	3
6564,269			6564,052	3
6558,353			6558,150	3
6505,657			6505,404	2
6495,173				
6405,611			6405,406	2
6392,391			6392,175	3
6388,522			6388,324	2
6346,098			6345,955	2
6332,395			6332,220	3
6204,682			6204,51	0 anpunktiert
6178,840			6178,61	0 „
6112,961			6112,70	0 „
6097,839			6097,633	3
6081,432			6081,14	0 anpunktiert
5912,357			5912,160	2
5844,934			5844,72	0 anpunktiert
5814,040			5813,97	0 „
5782,299			5782,150	3
5774,769			5774,551	3
5730,517		5730,52	5730,314	2
5707,700		5707,63	5707,494	2
5700,439			5700,29	0 anpunktiert
5691,367			5691,071	2
		5660,98	5660,778	1
	5632,07	5632,22	5632,002	4
	5602,39		5602,113	2
	5600,05		5599,762	1
		5568,25	5567,963	1
	5556,37	5556,39	5556,084	2
	5490,51	5490,60	5490,331	1
	Exner und Haschek			
	4033,68	4033,70	4033,562	3
	3722,94	3722,92	3722,787	3
	3638,00	3637,94	3637,830	3
	3504,64		3504,451	2
	3383,32	3383,24	3383,150	3
	3267,63	3267,60	3267,497	4 R
	3232,69	3232,61	3232,537	4 R
	3029,91	3029,91	3029,824	4 R
	2878,00	2878,01	2877,919	5 R
	2858,14			

Kretzer	Exner und Haschek	Kayser und Runge	Schippers	Intensität
	2851,23	2851,20	2851,115	2
	2770,05	2770,04	2769,939	5 R
	2727,32	2727,32	2727,222	3
	2719,01	2719,00	2718,910	4
	2692,37	2692,35	2692,272	3
	2682,89	2682,68	2682,764	4
	2670,75	2670,73	2670,657	5 R
	2652,70	2652,70	2652,608	4
	2614,75	2614,74	2614,694	2
			2614,199	1
	2612,40	2612,40	2612,315	4
	2598,15	2598,16	2598,079	6 R
	2574,15	2574,14	2574,088	4
	2554,75	2554,72	2554,650	3
	2528,61	2528,60	2528,541	6 R
		2514,64	2514,565	2
	2510,64	2510,60	2510,544	3
	2481,85	2481,81	2481,752	3
	2480,55	2480,50	2480,453	3
	2478,40	—	2478,339	2
	2474,66	2474,63	2474,585	4
	2445,62	2445,59	2445,531	4
	2426,45	2426,44	2426,363	4
	2422,24	2422,21	2422,149	3
	2395,30	2395,31	2395,215	2
	2383,73	2383,71	2383,626	4
	2373,80	2373,78	2373,65	4
	2360,60	2360,60	2360,50	3
		2352,31	2352,20	2
		2329,19	2329,09	2
		2311,60	2311,50	6 R
		2306,56	2306,48	4
		2293,54	2293,47	4
		2289,09	2289,01	3
		2262,55	2262,54	3
		2225,06	2225,00	2
		2222,11	2222,05	2
		2220,85	2220,81	2
		2212,54	2212,48	1
		2208,65	2208,52	3
		2207,86		
		2203,13	2203,03	2
		2201,46	2201,39	3
		2179,33	2179,26	4 R
		2175,99	2175,88	5
		2159,02	2158,97	4
		2145,10	2145,04	3
		2141,76	2141,76	3
		2139,89	2139,76	3
		2137,21	2137,11	3
		2127,55	2127,46	3
		2117,28	2117,28	2
		2098,47	2098,47	2
		2079,55	2079,63	1
		2068,54	2068,38	2

(Fortsetzung folgt in Heft 8.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XI. Band. 1912. Heft 8.

Messungen am Antimonspektrum.

Von

Heinrich Schippers.

(Fortsetzung aus Heft 7.)

Kayser und Runge haben, wie in der Literatur schon angegeben wurde, im Bogenspektrum von Antimon Gesetzmäßigkeiten nachgewiesen. Sie zeigen, daß eine größere Reihe von Linien sich mehrmals wiederholen, und zwar in der Art, daß man die Schwingungszahlen der einen Liniengruppe aus denen der anderen findet, indem man eine Konstante hinzufügt. Bei meinen Untersuchungen ging ich von den siebenstellig ausgeführten Schwingungszahlen der aufs Vakuum reduzierten Wellenlängen λ 3637,830; 3232,537; 2851,115; 2718,910; 2652,608; 2614,694; 2554,650; 2481,752; 2373,65; 2329,09; 2306,48 aus.

Addiere ich zu den Schwingungszahlen der Wellenlängen 3637,830; 2851,115; 2718,910; 2373,65 und 2329,09 die Zahl 206847, so behalte ich die reziproken Werte von fünf beobachteten Linien:

λ berechnet	λ beobachtet	Differenz
3383,164	3383,150	− 0,014
2692,269	2692,272	+ 0,003
2574,082	2574,088	+ 0,006
2262,52	2262,54	+ 0,02
2222,00	2222,05	+ 0,05

Addiert man zu den Werten von 3232,537; 2652,608; 2481,752; 2554,650; 2306,48 die Zahl 206909, so erhält man die reziproken Werte von fünf beobachteten Linien:

λ berechnet	λ beobachtet	Differenz
2514,561	2514,565	+ 0,004
2480,445	2480,453	+ 0,008
2426,366	2426,363	− 0,003
2360,49	2360,50	+ 0,01
2201,37	2201,39	+ 0,02

Die Addition von 861015 und 995132 zu den Werten von 3637,830; 3232,537; 2851,115; 2718,910 ergibt die reziproken Werte von 8 Linien:

λ berechnet	λ beobachtet	Differenz
2769,930	2769,939	+ 0,009
2528,541	2528,541	+ 0,00
2288,99	2289,01	+ 0,02
2202,99	2203,03	+ 0,004
—	—	—
2670,681	2670,657	− 0,024
2445,580	2445,531	− 0,049
2220,79	2220,81	+ 0,02
2098,47	2098,47	+ 0,000

Addiert man endlich die Zahl 1501873 zu den Schwingungszahlen der Linien 3637,830 und 3232,537, so erhält man die reziproken Werte der Linien:

λ berechnet	λ beobachtet	Differenz
2352,21	2352,20	− 0,01
2175,82	2175,88	+ 0,06

Das Funkenspektrum.

Während, wie wir gesehen haben, die Arbeiten über das Bogenspektrum von Antimon ziemlich spärlich sind, ist der Funken

häufiger untersucht worden. Die ersten Arbeiten stammen von A. Masson,[1] Ångström[2] und D. Alter,[3] die das Funkenspektrum aber nur gesehen haben. Erst Kirchhoff[4] stellt Messungen an demselben an. Diese ältesten Arbeiten sind, wie die von Robinson[5] und Miller,[6] heute für uns unbrauchbar. Die ersten ausführlichen Messungen gibt Huggins.[7] Thalén[8] verfertigte eine Zeichnung des Spektrums und veröffentlichte die ersten Messungen in Wellenlängen. Ditte[9] läßt den Funken durch Antimonchlorür gehen. Lockyer[10] untersucht das sichtbare Funkenspektrum und mißt die Länge der Linien.

Lecoq de Boisbaudran[11] verwendet Antimonchlorür und bestimmt das Funkenspektrum. Er gibt eine Zeichnung und Messung des Spektrums. Er findet, daß es gut ausgebildet ist, und bezeichnet acht charakteristische Linien mit Indizes.

Ciamician[15] wiederholt die Versuche von Lecoq und sucht einen Zusammenhang zwischen den Linien von P, As und Sb.

Hartley[16] stellt Photographien des ultravioletten Funkenspektrums dar und gibt mit Adeney[18] zusammen Messungen an. Er sucht sodann quantitative Bestimmungen von Antimonlösungen auszuführen. Je geringer die Konzentration ist, desto weniger zahlreich sind die Linien, die auftreten. Bei einer Konzentration von 0,01 % zeigen sich noch die Linien λ 2877 und 2527, während bei 0,1 % die Linien λ 2789 und 2598 auch noch sichtbar werden. Die ersten ausführlichen Messungen des Funkenspektrums geben Exner und Haschek[33] und Eder und Valenta.[29]

Steinhausen[36] sucht die „enhanced lines" von Antimon.

Hagenbach und Konen,[37] Eder und Valenta[33] geben Photographien des Funkenspektrums. Endlich ist die Arbeit von Frl. Kretzer[43] noch zu erwähnen, die den Funken von λ 6563 bis λ 3329 untersucht.

Trotz dieser zahlreichen Messungen ist das Funkenspektrum im Vergleich mit dem Bogen noch sehr ungenügend bestimmt, obgleich doch eigentlich die Erzeugung dieses Spektrums die einfachste und beste ist. Während im Bogen das Metall nicht direkt als Elektroden benutzt werden kann, sondern erst in Kohle eingeschmolzen werden muß, ein Verfahren, welches natürlich alle Verunreinigungen der Kohle mit in das Spektrum bringt, kann man beim Funken Metall direkt als Elektroden verwenden. Dadurch fallen alle fremden Beimischungen weg; denn die überall und unvermeidlich im Funken-

spektrum auftretenden Luftlinien sind ziemlich genau bekannt und deshalb leicht zu eliminieren. Der Grund für die ungenauen Messungen liegt vielleicht in der Unschärfe der meisten Antimonlinien und in der bisherigen Unmöglichkeit das Funkenspektrum an einem Gitter mit großer Dispersion zu photographieren, da die Intensität sehr gering ist. Frl. Kretzer erhielt z. B. an einem Gitter von 6,5 m Radius unter Zuhilfenahme eines Rumkorffschen Induktionsapparats von ungefähr 1 m Schlagweite, keine brauchbaren Aufnahmen. Durch die Anwendung eines Resonanzinduktors war es mir möglich, bessere Resultate in kürzerer Zeit zu erzielen. Ich untersuchte den Funken an einem Rowlandschen Gitter von 6,34 m Radius. Den Strom lieferte eine Wechselstrommaschine von 150 Volt Spannung. Durch den Induktor wurde die Spannung auf 30000 Volt erhöht. Die sekundäre Spule war mit 6 Leydener Flaschen verbunden. Als Lichtelektroden dienten zwei Stücke reinen Antimons, die in zwei Klemmen eingespannt wurden. Diese wurden, durch Porzellanröhren und Asbest gut isoliert, von einer Bogenlampe gehalten und waren somit gegeneinander verschiebbar. Die Elektroden standen senkrecht zueinander, und hatten einen Abstand von etwa 5 mm. Das Licht wurde durch eine Linse auf den Spalt konzentriert. Die Aufnahmen wurden zum größten Teil in der zweiten Ordnung gemacht, und zwar auf Schleußner Platten und im roten Teil auf „Colour Sensitiv Plates“ von Wratten and Wainright. Auch wurden Versuche mit den Platten der Kölner Firma Westendorp und Wehner, die den Vorteil der größeren Billigkeit, dagegen nach dem Fixieren ein körniges Aussehen haben, angestellt. Die Expositionszeit betrug 3 Stunden im ultravioletten bis 15 Stunden im roten Teil. Als Vergleichsspektrum diente mir wieder das Eisen. Meine Messungen erstrecken sich von λ 6130 bis λ 2054. Trotzdem ich im Roten 18 stündige Aufnahmen gemacht habe, war es mir nur möglich, die stärksten Linien zu erhalten.

Die Linien, die im Funken und Bogen gemeinsam vorkommen, stimmen im allgemeinen gut überein. Die unscharfen Linien habe ich, da die Angabe der tausendstel Å. keinen Wert hat, nur auf hundertstel angegeben. Die Intensitätsangabe ist die wie im Bogen.

Tabelle 2.
Das Funkenspektrum.

Gramont	Exner und Haschek	Kretzer	Schippers	Intensität
		6860,3		
		6857,0		
6843,5		6843,2		
6801,5		6806,2		
6774,7		6778,6		
		6744		
6650,5		6651,5		
		6610,54		
6512		6513,0		
6500,3		6503,1		
6464		6465,6		
6390,7		6389,1		
6318,5		6319,4		
6301,8		6302,56		
6282,6		6287,76		
6246,0		6246,90		
6208,0		6208,6		
6196,0		6196,54		
6155,2		6156,3		
		6157,04		
6128,7		6130,12	6130,03	6 u
6078,2		6080,00	6079,68	4 u
		6052,2		
6003,7		6005,19	6005,07	6 u
5981,0		5981,2		
		5920,0		
5909,0		5910,57	5910,7	1 u
5893,5		5895,18	5895,01	1
5845,6		5845,7		
5824,0		5824,0		
5792,2		5792,44		
		5730,76		
5714,5		5717,46		
5700,3		5702,43		
		5691,02		
5663		5662,40		
		5646,28		
5638,1		5640,04	5639,754	2
		5632,52		
		5623,81		
5607		5609,24		
5567,6		5568,53	5568,15	1
		5558,20		
		5464,74		
5463,6		5463,72	5464,40	4 u
5394,5		5396,50		
5380,3		5381,32	5381,04	3 u
		5372,92		
5352,5			5256,70	1
			5247,71	1
5240,6		5238,89	5239,43	1 u
			5218,14	1; Huggins 5219

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Gramont	Exner und Haschek	Kretzer	Schippers	Intensität
			5210,69	2 u; Thalén 5208,2
		5179,68	5179,36	1 W
5176,0			5178,06	2
5141,3		5141,38	5141,2	1 anpunktiert
5113,0		5114,15	5113,86	1 „
		5112,41		
5089,0				
5045,3		5045,51	5045,23	1 u
5035,6		5035,20		
4948,7		4947,26	4948,43	2 u
4878,2		4877,64	4877,29	2 u r
4834,0		4834,67	4833,523	1 u
4786,3		4787,61	4788,29	0
			4784,76	1 u
4766,7		4767,31	4766,19	2 W
4758,4		4758,59	4757,91	3
4735,2	4735,55	4735,66	4735,39	3
4712,0	4711,9	4712,30	4711,96	3 u
4692,0	4693,20	4693,37	4693,09	4 u
		4680,68	4679,83	1 W
		4676,01	4676,181	1
	4658,0		4657,907	1
	4647,8		4647,704	2
	4623,3		4623,070	2
		4621,61	4621,481	1
4599,0	4599,7	4599,78	4599,68	2 u
			4596,096	2; Herpertz 4597,10
4590,5	4592,00	4591,97	4591,89	4 u
4505,5	4506,85	4507,17	4506,709	3
	4498,9	4499,81	4498,793	2
4456,0	4458,0	4457,81	4457,015	1
			4445,295	2
4422,0	4425,5	4426,40	4425,482	2 u
	4411,6	4412,30	4411,52	1 u
Hartley und Adeney				
		4398,90		
			4384,04	1 u
		4378,45	4378,54	1 siehe Luft
4375,0	4378,01		4377,89	1
			4369,995	2
4351,5	4352,37	4352,50	4352,25	6 u
		4350,01	4349,46	0 anpunktiert
		4348,19	4347,81	1 u siehe Luft
			4334,9	0 u
		4323,05		
4316,1		4314,83	4316,896	5 R
			4295,008	2
			4287,057	1
4264,4		4265,65	4265,089	5 u
		4260,27	4260,011	2
			4249,61	1 u; Huggins 4249

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Hartley und Adeney	Exner und Haschek	Kretzer	Schippers	Intensität
		4245,56	4245,34	0 u
4218,5	4219,3	4219,41	4219,09	3 u
			4203,013	2
4194,5	4195,3	4195,56	4195,10	4 u
4170,0	4170,1	4175,75	4171,045	1
4140,2	4140,80	4141,02	4140,607	3
4132,8	4134,2	4133,89	4133,95	4 r
			4104,770	2 siehe Luft
			4090,863	2
			4078,385	3
			4038,387	3
	4033,80	4034,04	4033,567	4
4026,0	4024,8	4025,92	4024,137	3
			4005,945	3 R
			4004,392	3
	3986,2	3986,47	3986,031	2
		3983,02	3982,75	2 siehe Luft
			3978,906	4 R
3968,4		3965,23		
3964,1	3964,85		3964,747	2
3960,3	3960,7	3961,19	3960,71	2 u
3933,2	3933,65	3934,40	3933,6	1 W
		3914,41		
3849,7	3850,4	3850,62	3850,21	2 u
3840,2	3841,3	3839,91	3839,21	1 siehe Luft
3825,0		3824,38	3825,023	1
3739,0	3739,4	3740,34	3739,95	4 u
3722,4	3722,98	3723,18	3722,79	5 u
			3720,659	2
		3689,50		
	3687,0			
3686,0		3683,70	3683,469	4
3651,6	3651,9	3651,42	3651,704	2 r
		3639,80	3639,57	4 siehe Luft
3637,5	3638,00	3638,00	3637,830	4
3629,4	3630,2	3629,96	3629,87	0 u
	3603,7			
3597,8	3597,7	3597,65	3597,51	1 u W
3566,0	3566,5	3566,79	3566,64	2
3559,1	3559,6	3559,68	3559,250	2; Herpertz 3559,34
		3536,20		
3533,7	3534,1	3534,38	3534,9	0 u anpunktiert
3520,3	3519,8	3520,22	3520,11	1 u
		3506,24	3506,32	1 u
3504,6	3504,8	3504,93	3504,509	5 r
3498,3	3498,6	3498,73	3498,48	4 u
3473,9	3474,1	3474,25	3473,93	4 u
			3467,22	2 R r
3459,0			3459,68	1 u
		3437,65	3437,30	1 u siehe Luft
3425,9	3426,1	3426,12	3425,893	1
3403,0	3404,0			
3397,9				
3382,0	3383,34	3383,47	3383,150	2

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Hartley und Adeney	Exner und Haschek	Kretzer	Schippers	Intensität
	3374,7			
		3371,14		
	3367,0		3367,16	1 u
	3355,0			
3336,4	3337,2	3337,15	3337,15	1 u
	3333,25		3333,190	1
	3304,3		3304,11	0
3279,7				
3273,0			3275,6	1
			3273,97	1
3267,6	3267,75	3267,73	3267,53	4
3246,6		3247,38	3247,546	2
3240,5	3241,15	3241,24	3241,25	2 u
3231,6	3232,65	3232,68	3232,54	3
		Eder und Valenta		
3195,6				
3186,7				
3085,2				
3039,8	3040,8		3040,74	5 u
3029,0	3030,01		3029,86	4 u r
3023,7	3024,85			
3021,1	3022,3		3022,189	1 u
3010,4	3011,3		3011,070	1 u
2979,8	2981,3		2981,04	3 u
2965,2	2966,4		2966,22	2 u
2921,6				
2912,6	2913,40		2913,271	3
	2891,6		2891,40	3 u
2890,0	2890,0		2889,929	2
	2879,8			
2878,3	2878,00		2877,919	4 R
2861,9	2863,1		2863,018	2
2855,3	2858,12		2858,034	2
	2857,13		2857,048	1 u
2849,9	2851,21		2851,115	3
2836,0	2837,6		2837,311	1
2824,7	2826,8		2826,793	1 u
		2806,80		
2796,9	2797,9		2797,641	1 u
2789,6	2790,50		2790,387	5 u
2788,5				
2785,3	2786,11		2786,017	2
	2775,9		2775,76	2 u
2768,9	2770,05	2769,97	2769,939	4 R
	2764,8		2764,67	1 u
2763,2				
	2762,1		2762,01	0
2760,8				
	2755,4		2755,75	3
2754,9			2754,77	2
2740,1	2741,13		2740,97	1 u

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Hartley und Adeney	Exner und Haschek	Eder und Valenta	Schippers	Intensität
2726,1	2727,33	2727,37	2727,222	3
2717,9	2719,02	2719,05	2718,915	4
2714,0				
2702,6				
2700,2				
2691,3	2692,36		2692,272	3
2685,5	2686,5			
2681,7	2682,91		2682,81	3 r
2674,0			2672,030	1
	2670,75		2670,68	4
2668,9	2669,71	2669,79	2669,641	4
		2663,31	2663,194	0
2656,3	2656,8	2657,03	2656,73	1 u
2651,7	2652,65	2652,73	2652,61	4 R
2631,2	2632,3		2632,24	0 u
	2617,70		2617,63	1
2616,3	2617,41	2617,46	2617,320	3
	2614,75	2614,78	2614,694	4
2613,7		2614,33	2614,199	1
2611,3	2612,44	2612,43	2612,32	4
2597,2	2598,17	2598,24	2598,079	6 R
2589,4	2590,33	2590,42	2590,238	4
	2574,20	2574,24	2574,09	3
2572,7	2571,6	2571,64	2571,56	1 u
2570,1				
2566,7	2567,82	2567,86	2567,756	1 u
2564,6	2565,62	2565,62	2565,55	3 u
2557,4	2557,6			
2556,6	2554,75	2554,81	2554,649	1
2553,3				
2549,8				
2542,9	2543,95	2544,10	2543,84	3
2527,6	2528,62	2528,68	2528,532	6 R
		2528,58		
	2520,3	2520,30	2520,180	1
2519,5	2519,3		2519,31	1
2514,5	2514,65		2514,565	2
2509,5	2510,65	2510,66	2510,544	2
2506,5	2507,90		2507,783	6 R
2500,2				
2490,7				
2489,2				
2485,7				
2480,4	2481,85		2481,745	1
2479,4	2480,59	2480,55	2480,447	3
2477,3	2478,50	2478,45	2478,337	4
2476,7	2477,4			
2473,4	2474,66	2474,80	2474,585	2
2445,7	2445,67	2445,66	2445,55	4
		2429,55	2429,501	1
	2426,50	2426,52	2426,363	3

Hartley und Adeney: 2470,2; 2464,4; 2462,0; 2458,8; 2454,5; 2438,0; 2410,3; 2408,3; 2405,3; 2403,8; 2399,9.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Hartley und Adeney	Exner und Haschek	Eder und Valenta	Schippers	Intensität
2423,0	2422,27	2422,31	2422,14	3
	2395,37	2395,37	2395,20	3
	2383,77	2383,81	2383,62	4 r
	2373,85	2373,84	2373,62	3 r
	2361,1			
	2360,55	2360,58	2360,49	2
2353,0	2352,40		2352,20	2
2350,6			2349,84	1
	2329,28		2329,10	1
	2316,05	2316,02	2315,91	3
	2311,56	2311,47	2311,48	6 R
	2306,60	2306,56	2306,47	4 R
	2296,1	2295,99	2296,04	3 u
	2293,48	2293,48	2293,47	3
	2289,04	2288,99	2289,01	3
2288,8			2288,21	1
	2270,2		2270,13	2
	2262,77	2262,51	2262,66	4 r
2248,0		2246,97	2246,99	2
	2225,00	2224,92	2224,98	3
	2222,2	2222,02	2222,08	2
	2220,82	2220,70	2220,80	3
2218,7			2218,15	2
2216,3			2216,52	1
2211,3				
	2208,55	2208,65	2208,53	3
	2207,7	2207,86		
		2203,83	2203,65	2
	2203,09	2203,13	2203,03	1
	2201,40	2201,46	2201,44	3
	2191,03		2190,96	2
	2179,31	2179,33	2179,24	3 R
	2175,95	2175,99	2175,87	3 R
	2170,26	2170,13	2170,23	1
	2159,30		2159,07	1
	2145,22	2144,99	2145,04	3
	2141,86	2141,76	2141,8	2
	2139,76	2139,75	2139,76	2
		2118,57	2118,52	2
		2098,47	2098,45	2
			2068,37	1
			2054,05	1

Da das ganze Spektrum von zahlreichen Luftlinien durchsetzt ist, so habe ich in der folgenden Tabelle die von mir gefundenen Werte angegeben. In der ersten Spalte finden sich die Werte von Neovius.[45]) Er erhält seine Resultate, indem er den Funken in atmosphärischer Luft zwischen Al, Cu und Au überspringen läßt. Dann trennt er diese Linien in zwei Gruppen, indem er den Funken einmal in Stickstoff, dann in Sauerstoffatmosphäre erzeugt. Seine

Messungen reichen bis 3703. In der zweiten Spalte sind die Werte von Frl. Kretzer[43]) und in der dritten die von Wagner angegeben. Wagner[46]) verwendet Cu, Ag und Al als Elektroden. In der nächsten Kolumne folgen meine Resultate und dann die Intensitäten mit Angaben, die von Neovius stammen, ob die Linien dem Stickstoff oder Wasserstoff angehören.

Meine Werte stimmen im allgemeinen mit denen von Wagner überein.

Tabelle 3.

Luftlinien.

Neovius	Kretzer	Wagner	Schippers	Intensität und Ursprungsangabe
5180,0	5179,68		5180,26	1 N
	5179,68		5179,36	1 W.
5172,5	5172,94		5172,31	0 N
5005,7	5005,30		5005,29	1 N
5002,7	5001,56		5001,48	1 N
4788,5	4787,61		4788,29	0 u N
4699,7	4699,25			
4676,5	4676,05		4676,18	1 O
4661,9	4661,45		4661,70	1 O
4658,1	4658,19		4657,91	1 N
4654,8	4654,85			
4649,2	4649,20		4649,08	2 O
4639,0	4638,80			
4630,9	4630,67		4630,54	4 N
4622,0	4621,61		4621,48	1 N
4614,2	4614,01		4613,92	2 N
4607,2	4607,31		4607,22	2 N
4601,3	4601,53		4601,59	3 N
4591,1	4591,97		4591,89	4 O
4552,6	4552,55			
4379,7	4378,45		4378,54	1 N
4347,9	4348,19		4347,81	1 u N, O
4345,8	4345,73		4345,58	1 u O
4337,1	4337,34		4337,21	2 u O
4331,7	4331,57			
4325,9	4325,55			
4105,2	4105,29	4105,02		
		4103,22	4104,77	4 O
4097,3	4097,71	4097,16	4097,17	1 u N, O
4093,1	4093,77	4092,94		
4085,3	4085,28	4085,18		
4076,3	4076,39	4075,94	4075,95	1 u O
4072,4	4072,65	4072,28	4072,29	1 u O
4070,1	4070,08	4069,88	4069,9	1 u O
4063,7	4062,39			
		4060,88		
4056,8	4058,22		4057,85	3 N
4035,2	4035,91	4035,07		
3995,2	3995,41	3995,13	3995,13	3 N

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Neovius	Kretzer	Wagner	Schippers	Intensität und Ursprungsangabe
3982,9	3983,02	3982,72	3982,75	2
3973,5	3973,76			
	3934,40	3933,58	3933,6	1 W
3919,2	3919,47	3919,10		
			3918,47	3 R { Hartley u. Adeney 3918,5 } N,O
3839,8	3839,91	3839,31	3839,21	1 { Trowbridge u. Hutchins 3839,27 } N
		3639,55	3639,57	4
	3573,31		3573,07	0
		3560,40	3560,48	2 N, O
Hartley und Adeney				
3436,9		3437,31	3437,30	1 N
		3367,15	3367,16	1 u
3034,9			3034,13	1
2416,2			2416,22	2
		2395,63	2395,67	2 { Schulemann 2395,66 } A

Zum Schluß bleibt mir die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Reg.-Rat Prof. Dr. H. Kayser, für gütige Anregung und Förderung bei Anfertigung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Literatur.

1) A. Masson, Ann. chem. et phys. **31.** 295—326. 1851.
2) A. J. Ångström, Pogg. Ann. **94.** 1855.
3) D. Alter, Amer. Journ. (2) **18.** 55—57. 1854.
4) G. Kirchhoff, Abh. Berl. Akad. 63—93. 1861.
5) R. Robinson, Phil. Trans. **152.** II. 1862.
6) W. A. Miller, Phil. Trans. **152.** II. 1862.
7) W. Huggins, Phil. Trans. **154.** II. 1864.
8) R. Thalén, Nova acta reg. soc. scient. Upsala. (3) **6.** 1868.
9) M. A. Ditte, Comptes rendus. **73.** 1871.
10) J. N. Lockyer, Phil. Trans. **163.** 1873.
11) Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. Paris 1874.
12) J. N. Lockyer, Proc. Roy. Soc. **22.** 1874.
13) J. N. Lockyer and W. C. Roberts, Proc. Roy. Soc. **23.** 1875.

14) G. L. Ciamician, Wiener Berichte. **76.** II. 1877.
15) G. L. Ciamician, Wiener Berichte. **82.** II. 1880.
16) W. N. Hartley, Trans. Roy., Dublin soc. (2) **1.** 1882.
17) G. D. Liveing and J. Dewar, Phil. Trans. **174.** I. 1883.
18) W. N. Hartley and W. E. Adeney, Phil. Trans. **175.** I. 1884.
19) W. N. Hartley, Phil. Trans. **175.** II. 1884.
20) V. Schumann, Phot. Rundschau. **41.** 1890.
21) H. Kayser und C. Runge, Abh. d. Berliner Akad. 1893.
22) H. Kayser und C. Runge, Wiedem. Ann. **52.** 1894.
23) W. N. Hartley, Phil. Trans. **185. A.** 1894.
24) A. de Gramont, C. R. **118.** 1894.
25) A. de Gramont, Paris 1895.
26) E. Demarcay, Spectres électriques, Paris 1895.
27) F. Exner und E. Haschek, Wiener Bericht. **106.** IIa. 1897.
28) W. J. Humphreys, Astrophys. Journ. **6.** 1897.
29) J. M. Eder und E. Valenta, Denkschrift d. Wiener Akad. **68.** 1899.
30) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. 1900 u. 1902.
31) H. Kayser, Normalen aus dem Eisenspektrum. 1900.
32) P. Lewis, Astrophys. Journ. **16.** 1902; Phys. Z. **3.** 1902.
33) F. Exner und E. Haschek, Wellenlängen-Tabellen (Funken). Leipzig 1902.
34) A. de Gramont, Comptes rendus. **134.** 1902.
35) F. Exner u. E. Haschek, Wellenlängen-Tabellen (Bogen). Leipzig 1904.
36) J. Steinhausen, Zeitschr. f. wiss. Phot. **4.** 1905.
37) A. Hagenbach u. H. Konen, Atlas d. Emissionsspektra. Jena, Fischer 1905.
38) J. Herpertz, Zeitschr. f. wiss. Phot. **4.** 1906.
39) A. de Gramont, Comptes rendus. 1908.
40) S. R. Milner, Phil. Trans. **A.** 209. 1908.
41) J. M. Eder und E. Valenta, Wiener Berichte. **118** IIa. 1909.
42) L. Janicki, Ann. d. Phys. **29.** 1909.
43) A. Kretzer, Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 1910.
44) H. M. Randall, Astrophys. Journ. **34.** 1911.
45) O. Neovius, Bib. k. Sovensk. Vet. Akad. Handl. **17.** 1892.
46) F. L. Wagner, Das ultraviolette Funkenspektrum der Luft. Diss. Bonn 1911.
47) J. M. Eder und E. Valenta, Atlas typischer Spektren. 1911.

Zur Theorie und Demonstration des Kirchhoffschen Gesetzes.

Von

F. Richarz.

Mit 1 Figur.

I.

Historisches zur Theorie.

Gegenüber dem eigenen Beweise Kirchhoffs für das seinen Namen tragende Gesetz sucht man seit langem mit Recht nach einem einfacheren Beweise. Vor mehreren Jahren glaubte ich durch eine in dieser Zeitschrift[1]) veröffentlichte Änderung an einem von Helmholtz gebrachten Beweise diesen wiederhergestellt zu haben gegenüber einem von H. Kayser gegen ihn mit Recht erhobenen Einwand.[2]) Indessen überzeugte mich E. Pringsheim alsbald, daß noch ein anderer Einwand gegen den Helmholtzschen Beweis zu machen sei.[3]) Dieser Einwand beruhte auf folgendem. Es kann nicht in der Weise, wie dies bei Helmholtz geschieht, durch einfache Diaphragmen erreicht werden, daß Strahlung von einem Gebiete eines Hohlraumes nach einem anderen nur in einer bestimmten Richtung gelangen kann. Dieser Einwand schien mir damals unwiderleglich. Inzwischen habe ich erkannt, daß durch doppelte Anwendung eines von Kurt v. Mosengeil erdachten besonderen Diaphragmas[4]) jenes Ziel doch erreicht werden kann.

Ein einfaches Loch in einem ebenen Diaphragma läßt Strahlen von jeder Richtung hindurch. Wir wollen aber mit v. Mosengeil das klein zu denkende Loch nach der einen Seite des vollkommen spiegelnden Diaphragmas hin umgeben mit einer vollkommen spiegelnden Hülle von der Form einer Halbkugel, deren Mittelpunkt in dem Loch des Diaphragmas liegt. Befindet sich alsdann in der Halbkugel ebenfalls ein kleines Loch, so können von der anderen Seite des Diaphragmas her nur solche Strahlen durch diese Vorrichtung hindurch, welche in der Richtung der Verbindungslinie der beiden Löcher auftreffen. Alle anders gerichteten Strahlen, welche das Loch im ebenen Diaphragma passieren, werden von der vollkommen spiegelnden halbkugeligen Hülle wieder in sich zurückgeworfen und gelangen durch das Loch im Diaphragma wieder zu ihrer Ausgangsseite zurück.

Indessen können durch eine solche Vorrichtung indirekt auch anders gerichtete Strahlen in der umgekehrten Richtung, von dem

äußeren Raume der konvexen Seite der Halbkugel her nach der anderen Seite des Diaphragmas gelangen. Denn die nicht radial durch das Loch der Halbkugel in deren Inneres eintretenden Strahlen werden vielfach von Diaphragma und Hohlkugel reflektiert und werden schließlich einmal in irgend einer Richtung zum Teil das Loch in der Halbkugel, zum Teil aber auch dasjenige im ebenen Diaphragma passieren. Ich kombiniere jetzt aber zwei derartige Vorrichtungen (siehe die Figur) so miteinander, daß die Halbkugeln ihre konvexen Seiten einander zukehren, und deren Mittelpunkte und die Löcher in den Halbkugeln in einer Geraden liegen. Dann habe ich hierin eine Vorrichtung, die weder direkt, noch indirekt andere Strahlen als solche von einer einzigen Richtung hindurchläßt von ihrer einen Seite zur andern und umgekehrt. Durch Verwendung einer solchen Kombination kann nunmehr der Helmholtzsche Beweis des Kirchhoffschen Gesetzes endgültig einwandfrei gestaltet werden. Indem ich noch die bereits früher als notwendig erkannte Benutzung eines Beugungsgitters, an Stelle eines Prismas hinzufüge, wiederhole ich nunmehr der Vollständigkeit halber die gesamte Beweisführung.

II.

Berichtigter Helmholtzscher Beweis.

In dem von Kirchhoff selbst gegebenen Beweise seines Gesetzes bieten diejenigen Schritte, welche sich auf die Gesamtstrahlung beziehen, keine Schwierigkeiten dar. Man denkt sich den bestrahlten nicht-schwarzen Körper vom Emissionsvermögen E eingeschlossen in eine vollkommen schwarze Hülle. Wenn Temperaturgleichgewicht vorhanden sein soll, muß das Emissionsvermögen E kleiner sein als dasjenige e eines vollkommen schwarzen Körpers; und zwar in demselben Verhältnis, in welchem auch das Absorptionsvermögen A des nicht-schwarzen Körpers kleiner ist als das (gleich 1 gesetzte) eines vollkommen schwarzen Körpers. Das Verhältnis E/e werde das relative Emissionsvermögen des betreffenden Körpers genannt und soll mit $\mathfrak{E}$ bezeichnet werden. Dann folgt aus der Gleichheit von $\mathfrak{E}$ und A für die Gesamtstrahlung natürlich keineswegs auch schon diese Gleichheit für jede einzelne Wellenlänge; vielmehr wäre zunächst auch denkbar, daß Ungleichheiten von Emission und Absorption für die eine Wellenlänge in dem einen Sinne, für die andere in dem andern Sinne vorkämen, so daß für die Gesamtstrahlung doch die bewiesene Gleichheit stattfindet. Derjenige Teil von

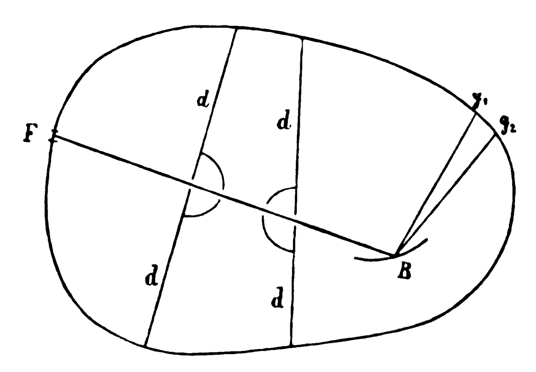
Kirchhoffs eigenem Beweis seines Gesetzes, welcher sich auf die Einzelstrahlung bezieht, bietet nun große logische Schwierigkeiten dar, derentwegen auf das hingewiesen werde, was über sie H. Kayser in seinem Handbuch der Spektroskopie, Bd. II (1902), S. 27, sagt. An derselben Stelle hebt Kayser die Einfachheit und Unbedenklichkeit des von Pringsheim[5]) gegebenen Beweises hervor.

Einen anderen einfacheren Beweis für die Einzelstrahlung hat auch Helmholtz in seinen Vorlesungen über Theorie der Wärme (gehalten 1890 und 1893, herausgegeben vom Schreiber dieser Zeilen) gebracht. Auf Seite 162—164 führt er zuvor eine Schlußfolge aus, deren Prinzip im wesentlichen von Balfour Stewart herrührt; die dortige Überlegung gilt aber nur für die Emission bzw. Absorption senkrecht zur Oberfläche ausgesandter bzw. eintretender Strahlen.[6]) Sodann folgt auf S. 165 der neue Beweis.

Dieser soll im folgenden mit den beiden erforderlichen Änderungen gebracht werden:

„Die Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes für jede einzelne Strahlenart läßt sich auch, wie für die Gesamtstrahlung, aus dem Bestehen des Wärmegleichgewichts zwischen Körpern von gleicher Temperatur herleiten. Wir beginnen mit der Betrachtung absolut schwarzer Körper. Wie wir bewiesen haben, ist die gesamte Strahlungsintensität i pro Flächeneinheit der Oberfläche (eine Kirchhoffs e proportionale Größe) für alle schwarzen Körper dieselbe. Es könnte aber trotzdem bei einem gewissen schwarzen Körper die partielle Strahlungsintensität für eine bestimmte Farbe f_1 von bestimmter Brechbarkeit größer sein als bei allen anderen schwarzen Körpern, wenn sie dann nur auch für irgendeine andere Farbe f_2 kleiner wäre als bei allen anderen: ohne daß das Wärmegleichgewicht durch die Gesamtstrahlung gestört würde. Nun kann man aber durch ein Beugungsgitter erreichen, daß Strahlen von bestimmter Spektralfarbe vorzugsweise eine Richtung einschlagen, Strahlen von einer anderen (reinen) Farbe eine andere. Denken wir uns z. B. im Innern einer absolut schwarzen Hülle ein beugendes Konkavgitter B. Dann kann man durch geeignet aufgestellte, vollkommen spiegelnde Diaphragmen d erreichen, daß von der Strahlung der einen Seite der Hülle nur die von einem bestimmten Flächenelement F ausgehende als ein geradliniges Bündel allein auf das Gitter fällt, von ihm gebeugt wird in der Weise, daß eine Stelle g_1 auf der andern Seite der Hülle nur von denjenigen Strahlen des Bündels getroffen wird, deren Farbe f_1 ist, eine andere g_2 nur von

solchen der Spektralfarbe f_2. Nach der in § 42 entwickelten Reziprozität des Strahlenganges gelangen dann auch umgekehrt nur Strahlen der Farbe f_1 von der Stelle g_1 aus, und nur solche von f_2 von g_2 aus nach F. Die Stelle der Hülle bei g_1 und g_2 bestehe nun aus einer solchen schwarzen Substanz — wenn sich eine fände — für welche die Emission der Farbe f_1 größer sei, und die der Farbe f_2 kleiner als bei allen andern schwarzen Körpern, während das Absorptionsvermögen von vornherein bei allen absolut schwarzen Körpern nach deren Definition für alle Farben = 1 sein muß.[7]) Dann wird in bezug auf die gegenseitige Zustrahlung von g_1 und F kein Gleichgewicht stattfinden, insofern, als ersteres mehr emittiert, als es



von F erhält und absorbiert. Umgekehrt wird die von f_2 getroffene Stelle g_2 weniger emittieren als sie von F erhält und absorbiert. Infolgedessen müßte, wenn ursprünglich auch die Hülle überall gleiche Temperatur hatte, nun die von f_1 getroffene Stelle kälter werden, die von f_2 getroffene wärmer, im Widerspruch mit dem Postulate, daß zwischen den verschiedenen Teilen eines überall gleichmäßig temperierten Körpers Wärmegleichgewicht herrschen muß. Es kann also keine schwarze Substanz geben, für welche nicht die auf die Flächeneinheit bezogene Intensität der Strahlung (proportional Kirchhoffs e) denselben Wert hätte wie für jeden anderen schwarzen Körper, auch in bezug auf jede Farbe einzeln genommen.

Man sieht sogleich, daß es bei dieser Schlußweise nur darauf ankommt, daß an jedem Orte dasjenige Verhältnis von Emission und Absorption stattfindet, bei welchem nirgends in dem betrachteten System Temperaturänderungen stattfinden; und zwar muß dasselbe Verhältnis, welches für die Gesamtstrahlung gilt, auch für jede einzelne Strahlengattung allein gelten. Bei nicht-schwarzen

Körpern ist für die Gesamtstrahlung jene Bedingung erfüllt, wenn das relative Emissionsvermögen $\mathfrak{E}$ gleich ist dem Absorptionsvermögen A; und durch Betrachtungen, die an eine Anordnung, wie die in der Figur dargestellte anknüpfen, erhält man auch bei ihnen denselben Schluß, daß das Kirchhoffsche Gesetz für beliebig beschaffene Körper:

$$\mathfrak{E} = A$$

auch für jede Strahlenart allein genommen gelten muß."

III.

Grünglut von Gold.

Angeregt durch die Untersuchungen, welche H. Wüstenfeld auf Veranlassung von Prof. Karl Schaum im Marburger Physikalischen Institut über selektive Emission ausführte,[8]) habe ich demselben vorgeschlagen, zunächst Kupfer daraufhin zu untersuchen, ob es beim Glühen die von ihm selektiv absorbierten blau-grünen Strahlen vornehmlich emittiere. Stillschweigende Voraussetzung dieses Schlusses aus dem Kirchhoffschen Gesetze war dabei, daß das selektive Absorptionsvermögen der Metalle von der Temperatur nicht wesentlich abhängig sei. Der Erfolg rechtfertigte diese Voraussetzung, die auch darin ihre Bestätigung findet, daß Kupfer und Gold (im Gegensatz z. B. zu der beliebten Demonstration an Kaliumbichromat und Schwefel) bei der Temperatur der flüssigen Luft keine Farbenänderung erkennen lassen.

Streng erfüllt ist natürlich diese Annahme nicht; über die Abhängigkeit des Emissionsvermögens von der Temperatur siehe die inzwischen erschienenen Abhandlungen von E. Hagen und H. Rubens.[9])

Die Grünglut von Kupfer läßt sich nur bei Sauerstoffausschluß demonstrieren; einfacher aber macht sich diese Demonstration bei Gold. Herr Dr. Karl Stuchtey[10]) hat diese Demonstration so ausgebildet, daß auf einem Asbestteller als Unterlage ein Goldstückchen von etwa Erbsengröße durch die Stichflamme eines Sauerstoffgebläses (Elkansche Sauerstoffbombe) zum Schmelzen und Glühen gebracht wird. Bei hinreichend hoher Temperatur erscheint das glühende Gold natürlich weißglühend, da das Überwiegen der grünblauen Strahlung dann für das Auge nicht erkennbar ist. Daß aber das Glühen nicht mit roter Farbe beginnt, sondern mit grünblauer, sieht man zwar auch beim Erhitzen; jedoch weniger gut, als daß beim freien Wiedererkalten des glühenden Goldtropfens von

Weißglut an beginnend das Glühen mit bläulich-grüner Glut aufhört. Dieser einfache Versuch zur Demonstration des Kirchhoffschen Gesetzes scheint wenig bekannt geworden zu sein, weshalb er hier noch einmal erwähnt werden möge.

IV.

Allaktine Strahlung.

Ein thermodynamischer Beweis des Kirchhoffschen Gesetzes gilt ohne weiteres natürlich nur für thermaktine Strahlung. Die Frage, ob das Kirchhoffsche Gesetz auch für allaktine Strahlung Gültigkeit habe, ist schon oft aufgeworfen worden. In Anknüpfung an eine gewisse Übereinstimmung des Absorptionsspektrums von Ozon und des Emissionsspektrums der Lumineszenz beim Zerfall von Ozon hat auch Herr W. Hornschu auf meine Anregung diese Frage erörtert in seiner im übrigen durch Herrn Karl Schaum veranlaßten und geleiteten Dissertation.[11]) Vergleiche hierzu auch die wertvollen Versuche und Schlüsse von Herrn A. Pflüger in Ann. d. Physik, 24, S. 515, 1907. Wir wollen diejenigen Fälle der Strahlung ins Auge fassen, bei denen sie hervorgerufen wird durch Oszillationen von Elektronen um eine Lage stabilen Gleichgewichts im ponderablen Atom. Dann findet bekanntlich das Kirchhoffsche Gesetz seine Erklärung in folgendem: Jene Elektronen werden, wenn alle möglichen elektromagnetischen Wellen auf das Atom auftreffen, durch Resonanz nur durch diejenigen zum Mitschwingen angeregt, welche ihrer Eigenperiode entsprechen; aus diesen auftreffenden Wellen entnehmen die angeregten Elektronen die Energie ihres Mitschwingens; gerade diese werden also absorbiert. Bei thermaktiner Strahlung hängt dieser Vorgang mit der Wärme dadurch zusammen, daß bei der Emission die thermische Molekularbewegung die Elektronenschwingungen anregt, welche dann elektromagnetische Wellen aussendet; deren Energie wird bei der Absorption zunächst auf die resonierenden Elektronen übertragen; von diesen dann auf die ponderablen Atome übertragen vermöge derselben atomalen Kräfte, welche die Elektronen in der Lage stabilen Gleichgewichts innerhalb des Atoms festzuhalten bestrebt sind.

Die Resonanz und damit die Übereinstimmung von Emission und Absorption gilt aber auch für andere Fälle der Erregungen von Oszillationen der schwingungsfähigen Elektronen. Wenn also solche die Ursache der Emission bzw. Absorption sind, gilt das Kirchhoffsche Gesetz auch für allaktine Strahlung.

Die Absorption durch Resonanz läßt sich mechanisch durch folgende Weiterbildung des bekannten Resonanzmodells von Wilh. Holtz demonstrieren. Am oberen Ende eines Galgens von 0,50 m Breite ist horizontal ein weicher Kautschukschlauch ausgespannt. An ihm hängen 4 Fadenpendel, eins von 1,20 m, eins von 0,38 m Länge und zwei von 0,70 m Länge, mit Messingkugeln von je 180 gr Gewicht. Man versetzt nun das lange, das kurze und eins der mittleren Pendel in kräftige Schwingungen. Diese entsprechen drei verschiedenen erregenden Perioden. Die Übertragung vermittels des Kautschukschlauches bewirkt dann alsbald durch Resonanz kräftiges Mitschwingen des anderen mittellangen Pendels, während gleichzeitig das ursprünglich angestoßene mittlere Pendel zur Ruhe kommt, das kleinere und größere aber nur wenig abnehmend weiterschwingen: Entstehung einer dunklen Absorptionslinie durch Resonanz, umgeben von ungeschwächten benachbarten anderen Perioden. Nachdem das ursprünglich angestoßene mittellange Pendel zur Ruhe gekommen ist, muß man es festhalten; sonst findet die bekannte Rückwärtserregung durch das in Mitschwingen versetzte andere gleichlange Pendel statt, welche Erscheinung hier die Demonstration stören würde.

Anmerkungen.

1) F. Richarz, Diese Zeitschr. **1.** 5 ff. 1903.
2) H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie. **II.** 27. 1902.
3) F. Richarz, Diese Zeitschr. **1.** 359. 1903.
4) K. v. Mosengeil, Ann. Phys. **22.** 871. 1907.
5) E. Pringsheim, Verhandl. d. deutsch. Physikal. Ges. **3.** 81—84. 1901.
6) Über den Beweis von Balfour Stewart vergl. Kayser, Spektroskopie. Leipzig 1902. **II.** 8—12.
7) Oder besser, worauf mein Freund E. Pringsheim mich brieflich dankenswertesterweise aufmerksam machte: Man braucht nur eine solche Stelle g_1 ins Auge zu fassen; denkt sich dieselbe ursprünglich bestehend aus einer schwarzen Substanz von Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes für alle Farben; denkt sich allgemeines Temperaturgleichgewicht, und dann in einem gewissen Augenblicke die Stelle g_1 ersetzt durch eine Substanz von der im Text angenommenen Anomalie. Dann wird das vorhandene Temperaturgleichgewicht gestört, was unzulässig ist.
8) H. Wüstenfeld, Inaug.-Dissert., Marburg 1908. — K. Schaum und H. Wüstenfeld, Diese Zeitschrift **10.** 213. 1911.
9) E. Hagen und H. Rubens, Sitz.-Ber. Berl. Akad. 18. März 1909, S. 478.
10) K. Stuchtey, Sitz.-Ber. der Marburger Gesellschaft vom 13. Mai 1908, S. 85—86.
11) W. Hornschu, Über die Spektrophotographie lichtschwacher oder kurzdauernder Leuchterscheinungen. Inaug.-Diss. Marburg 1908, S. 40. — K. Schaum, Diese Zeitschr. **9.** 414. 1911.

Marburg i. H., Physikalisches Institut der Universität, April 1912.

(Eingegangen 24. April 1912.)

Messungen im Molybdänspektrum
von $\lambda = 4647$ bis $\lambda = 7134$.

Von

Christian Weigand.

(Auszug aus der Dissertation, Bonn 1912.)

Bisherige Arbeiten über das Molybdänspektrum.

Molybdän ist mehrfach zur Untersuchung wichtiger spektralanalytischer Erscheinungen herangezogen worden. Von den Arbeiten, die sich speziell mit der Bestimmung von Wellenlängen befassen, will ich nur in Kürze die anführen, die heute noch von Interesse sind; zur genaueren Information sei auf die aus Kaysers Handbuch der Spektroskopie Band 5 entnommene Quellenangabe am Schluß dieser Arbeit verwiesen.

Für den Bogen haben wir die Arbeiten von:

Hasselberg	von	5893	bis	3465
Exner u. Haschek	„	4672	„	2302
Exner u. Haschek	„	7242	„	2302
Eder u. Valenta	„	7242	„	5465

In der letzten Arbeit sind bei $\lambda = 62$ und $\lambda = 63$ Kanten von Banden angegeben; Hagenbach und Konen weisen bereits darauf hin, daß der Grund des Molybdänspektrums von diffusen Banden erfüllt sei. Ich habe solche auf meinen Platten nicht mit Sicherheit feststellen können.

Über das Funkenspektrum existieren Arbeiten von:

Thalen	von	6029	bis	4706
Exner u. Haschek	„	4672	„	2081
Exner u. Haschek	„	6839	„	2081
Eder u. Valenta	„	6746	„	5858
Eder u. Valenta	„	6067	„	4626

Was die neuesten Arbeiten von Exner u. Haschek und Eder u. Valenta angeht, so zeigt ein Vergleich beider, daß die von Eder u. Valenta gefundenen Werte durchschnittlich höher sind als bei Exner u. Haschek, während die von mir ermittelten

Wellenlängen vielfach noch unter den Werten liegen, die von Exner u. Haschek angegeben worden sind. Viele liegen zwischen denen beider Autoren, jedoch fast immer näher an denen von Exner u. Haschek, und es scheint mir als ob Eder u. Valenta im allgemeinen etwas zu hoch gemessen hätten. Hinsichtlich der Anzahl der Linien möchte ich noch erwähnen, daß besonders im grünen und gelben Teil des Spektrums, sowohl des Bogen- als auch des Funkenspektrums, Linien von meist geringer Intensität liegen, welche Exner u. Haschek in ihrem neuesten Werke nicht angegeben haben, während umgekehrt in meiner Tabelle — auch im roten Teil — Linien fehlen, die dort aufgezeichnet sind. Bei einem so linienreichen Spektrum wie das vorliegende, ist das indessen nichts Auffälliges; man kann diese Tatsache mehr oder weniger deutlich bei jedem Spektrum, besonders bei den Funkenspektren nachweisen; sie hat ihren Grund in verschiedenen Nebenumständen, die bei den photographischen Aufnahmen mitwirken, wie die Intensität des Stromes, mit dem die Lampe brennt, die Beleuchtung des Spaltes, die Dauer der Belichtung u. a. m.

Die photographischen Aufnahmen.

Zur Untersuchung diente Molybdän (met. purissimum) in Form eines feinen schwarzen Pulvers von F. C. Merk, Darmstadt. Damit wurde ein etwa 10 cm tief gebohrter Kohlestab von 15 mm Durchmesser gefüllt und als positive Elektrode in eine Bogenlampe gespannt. Die Bohrung war so weit gewählt, daß die Kohle ebenso schnell abbrannte, als das Metall verdampfte. Das Licht war von rein weißer Farbe und verhältnismäßig geringer Intensität. Ein Stab homogener Kohle von 10 mm Durchmesser bildete die negative Elektrode. Als Stromquelle diente der städtische Strom von 220 Volt Spannung und 6—8 Ampere Intensität.

Für die Funkenaufnahmen erwies sich das Molybdän in Pulverform als unbrauchbar, da es sofort aus der Krateröffnung herausgeschleudert wurde, und da meine Bemühungen, größere feste Stücke des Metalls zu beziehen, vergebens waren, so fand ich schließlich selbst eine Methode, die zum Ziele führte, und die ich hier kurz anführen möchte, da sie für eventuelle spätere Arbeiten mit Molybdän von Nutzen sein könnte.

Eine homogene Kohle von 4 cm Durchmesser wurde ausgebohrt, $3^1/_2$ cm weit und, 4 mm tief, und mit Molybdänstaub gefüllt, als

positive Elektrode einer ebenso dicken negativen gegenüber in einen Handregulator gespannt. Beide wurden so nahe wie möglich gebracht, um zu vermeiden, daß beim Übergang des Stromes von 90 Volt und 20 Ampere das Pulver herausgeschleudert wurde. Mit der Spitze eines langen dünnen Kohlestabes schloß ich den Strom kurz, dabei stets dem Rande der beiden fast bis zur Berührung genäherten Elektroden entlang fahrend, und erreichte damit, daß sich um den inneren Rand des Kraters fast gleichmäßig ein Ring metallisch festen Molybdäns herumlegte, während sonst der Strom konstant an nur einer Stelle der dicken Stäbe überging und dort das Pulver unter Entwicklung eines weißen Rauches wegbrannte. Dann wurden die Elektroden auseinandergezogen. Der dünne Stab, der zur Herstellung des Kurzschlusses diente, wurde nun selber mit dem negativen Pol der Batterie verbunden und schmolz durch Berührung des noch pulverförmigen Molybdäns dieses ebenfalls zu einer festen Masse zusammen, die mit dem Ring zusammenbuk. Mit einiger Vorsicht wurde ein solches Stück aus dem Krater der Kohle herausgebrochen und ihrer zwei mit den Rändern gegeneinander in einen Handregulator eingeklemmt. Das Material brannte äußerst langsam ab.

Der Strom für die eigentliche Funkenaufnahme wurde einer Wechselstrommaschine entnommen, und ein großer Resonanzinduktor transformierte ihn auf die erforderliche Spannung. Die Sekundärspule sandte ihn durch eine Batterie Leidener Flaschen, an die eine Sicherheitsfunkenstrecke angeschlossen war, mittelst besonders gut isolierter Drähte zu den Elektroden im Regulator, zwischen denen der $1-1\,^1/_2$ cm lange Funke übersprang.

Die Elektroden, bzw. die Kohleelektroden bei den Bogenaufnahmen, wurden gegen zwei Eisenstäbe ausgewechselt, die das zur Ausmessung der Molybdänlinien notwendige Eisenspektrum auf die halb abgeblendete Platte warfen.

Die Aufnahmen fanden an einem Rowlandschen Konkavgitter statt, dessen Aufstellung in Kaysers Handbuch der Spektroskopie angegeben ist. An ein und derselben Stelle des Spektrums wurden hintereinander zwei Bogen- und zwei Funkenaufnahmen gemacht, je eine kurze, die sich besonders zur Messung der starken Linien eignete, und eine lange zur Ausmessung von Linien geringerer Intensität. Die Belichtungszeiten schwankten zwischen zwei und acht Stunden im Bogen, zwischen vier und zwölf Stunden im Funken. Für das Eisenspektrum genügte eine Brenndauer von 20 Minuten bei $\lambda = 46$, die langsam zunahm und bei $\lambda = 70$ fünf Stunden betrug.

Trotz dieser verhältnismäßig langen Belichtungszeiten und eine aufs Minimum beschränkte Konzentration der Kaliumbichromatlösung vor dem Spalt zur Abblendung der ultravioletten Strahlen III. Ordnung erhielt ich bei der großen Dispersion des Gitters von $\lambda = 6200$ ab nur noch sehr schwache Funkenlinien und von $\lambda = 6674$ ab blieben sie ganz aus. Es wurde in Abständen von je 600 Ångström Einheiten photographiert, jedoch so, daß sich je zwei aufeinanderfolgende Platten auf etwa 50 Å.-E. deckten, wodurch eine eventuelle Verschiebung der Eisen- gegen die Molybdänlinien kontrollierbar wurde.

Die Messungen.

Das Ausmessen der Linien geschah mit Hilfe einer Teilmaschine, deren Spindel eine Ganghöhe von 0,3 mm hat. Der Druckapparat ermöglichte eine auf Hundertstel einer Schraubenumdrehung genaue Ablesung, während die Tausendstel geschätzt wurden. Eine ausführliche Beschreibung der Maschine findet sich in H. Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Band I, Seite 644ff. Auch ist bei der Messung die dort angegebene Methode eingehalten worden. Es kam vor allem darauf an, den Kern der Linien genau zur Koinzidenz mit dem Fadenkreuzschnittpunkt des Mikroskops zu bringen, was bei den zahlreichen nach Rot verbreiterten Linien dieses Spektrums — viele zeigen auch Erbreiterung nach der Seite der kürzeren Wellenlängen — anfangs einige Schwierigkeit bereitete. Infolge der Abschattierung nach Rot hin wird die Linie unsymmetrisch, und man stellt leicht auf die Mitte ein, während der oft schwer erkennbare Kern im violetten Teil liegt. Man ist also geneigt, derartigen Linien eine größere Wellenlänge beizumessen. Ich habe diese Fehlerquelle dadurch zu vermeiden gesucht, daß ich die Linien, wo möglich, an ihren Spitzen maß, wo der Kern allein zutage trat. Vielfach waren zwei oder drei Messungen ausreichend, die, um die Schraubenfehler zu eruieren, an verschiedenen Stellen der Spindel ausgeführt wurden. Zu diesem Zwecke wurde die Spindel zuvor aufs sorgfältigste geprüft und eine Fehlerkurve aufgestellt, welche die an jeder Stelle der Schraube notwendige Korrektion angab. Diese ging in die Differenzen ein, welche aus den Mittelwerten von je vier Ablesungen zweier aufeinanderfolgender Linien gezogen wurden. Eine zweite Korrektur ergibt sich aus der Tatsache, daß, streng genommen, nur in der Mitte der photographischen Platte die Abstände der Linien den Differenzen der

zugehörigen Wellenlängen entsprechen, eine Erscheinung, auf die H. Kayser in seinem Handbuche ausführlich hinweist. Wo also der Abstand zweier Normalen groß ist, muß eine Korrekturkurve für das Gitter aufgestellt und deren Angaben in die Rechnung einbezogen werden, zumal wenn die zu messende Stelle an dem einen oder anderen Ende der Platte liegt. Für meine Messungen kam dieser Umstand indessen nicht in Betracht, da die einzige fragliche Stelle zwischen $\lambda = 5763$ und $\lambda = 5934$ genau in die Plattenmitte fiel. Von Stelle $\lambda = 6945$ an mußte extrapoliert werden, und ich habe versucht, die geringere Genauigkeit, die dieses Verfahren notwendig in sich schließt, durch acht- bis zehnfach wiederholte Messungen in etwa auszugleichen. Im allgemeinen stimmen die Messungen bis auf wenige Tausendstel überein. Der mittlere Fehler beträgt nicht mehr wie vier bis fünf Tausendstel einer Angström-Einheit, wenngleich hier und da bei unscharfen Linien noch eine Differenz von acht Tausendstel zwischen den einzelnen Messungen zugelassen worden ist. Dasselbe gilt für die Messungen im Funkenspektrum. Zur Veranschaulichung diene folgende Zusammenstellung der Einzelmessungen einiger scharfer Linien, zunächst aus dem Bogenspektrum, und dann derselben aus dem Funkenspektrum. In der zweiten und dritten Rubrik sind nur die Dezimalen angegeben, da es lediglich auf die Differenzen der Tausendstel ankommt.

Bogen.

1. Messung	2.	3.	Mittelwert λ =
4792,755	759	756	4792,757
4793,416	418		4793,417
4793,829	825	830	4793,828
5435,655	663	657	5435,659
5437,727	730		5437,729

Funken.

1. Messung	2.	3.	Mittelwert λ =
4792,754	757	756	4792,756
4793,423	417	420	4793,420
4793,834	830		4793,832
5435,668	660	661	5435,663
5437,733	732	734	5437,733

Ein Vergleich der Mittelwerte zeigt, daß die Bogenlinien mit den entsprechenden Funkenlinien ebenfalls auf einige Tausendstel übereinstimmen. Die mittlere Abweichung je zweier entsprechenden Linien beträgt auch hier vier bis fünf Tausendstel einer Ångström-Einheit.

Das Aussehen der Linien.

Was das Aussehen der Linien anbetrifft, so sind die meisten von ihnen einfach, worauf auch schon Nutting[17]) hinweist.

Manche sind solarisiert, d. h. sie sind nicht entwickelt; ihr Kern bleibt daher auf den Platten, die ausschließlich als Negative gemessen werden, hell, während die Ränder sich entwickeln lassen. Diese Erscheinung ist auf meinen Platten bei den stärkeren Linien des Bogenspektrums und auch den stärksten im Funkenspektrum sehr wohl zu beobachten, namentlich bei den Linien $\lambda = 5501$, $\lambda = 5533$ und $\lambda = 5570$ im Bogen und Funken. Indessen sind sie ohne Ausnahme oben geschlossen; ein Beweis, daß wir es hier mit nur scheinbar umgekehrten Linien zu tun haben, da die wahren Umkehrlinien mit einer trompetenförmigen Öffnung endigen (siehe Abbildung in H. Kaysers Handb. d. Spektroskopie, Bd. II, S. 359). Außerdem habe ich eine Anzahl Doppellinien gemessen, die teilweise so eng liegen, daß es fraglich ist, ob man sie als Doppel- oder als wahre Umkehrlinien ansprechen soll. Mit Sicherheit habe ich keine einzige wahre Umkehrlinie feststellen können.

Tabellen.

In den nun folgenden Tabellen ist jeder Bogenlinie die entsprechende Funkenlinie gegenübergestellt, wo eine solche auftrat. Neben der Wellenlänge steht die Zahl, welche die Intensität angibt und eine Angabe über das Aussehen der Linie, und zwar bedeutet: u unscharf, U sehr unscharf, r nach Rot und v nach Violett verbreitert.

An Verunreinigungen fand ich:

im Bogen: Cu, Mn, C, Cr, Fe, V, Na.
im Funken: Ca, Mn, Fe, V, Na.

Bogen		Funken		Bogen		Funken	
4647,829	4	4647,825	2	4709,949	1		
49,114	2 v	49,116	2 u	11,624	1		
51,072	3	51,074	2 u	13,499	1		
52,272	3			13,807	1		
53,687	1	53,684	1	14,490	2	4714,483	1
53,935	1	53,942	1	16,658	1	16,652	1
56,045	1	56,050	1	17,905	5	17,899	3
56,204	1			18,852	1	18,859	1
56,365	2	56,361	1	19,768	2		
57,494	2	57,490	1	23,034	1	23,031	1
58,545	2	58,547	1	23,278	2	23,273	1
61,934	3	61,932	1	23,429	1	23,430	3
62,766	5	62,766	2	25,111	1		
63,104	2			25,317	1	25,315	1
65,377	1	65,377	3	26,303	2		
68,788	2	68,783	1	27,918	1		
68,995	1			28,243	1		
69,633	1			29,139	4	29,142	3
69,992	2			30,393	1		
70,422	1	70,424	1	31,450	10	31,448	10
70,909	1			33,354	1		
71,912	1	71,907	2	34,097	2		
73,018	3			34,571	1		
73,778	1			35,274	2	35,269	1
75,187	1			36,608	2		
75,697	1			37,916	1 u		
77,603	1			39,621	1		
78,187	1			40,135	1		
81,043	1	81,038	1	40,348	2		1
81,624	2			—		42,593	
81,943	2			43,076	1	43,074	1
82,288	2			43,607	2		
83,710	2			44,043	2		
83,829	1	83,830	1	47,474	1		
84,332	2	84,334	1	48,858	2	48,852	3
85,814	2	85,818	1	49,176	1		
86,084	1	86,087	2	49,404	1	49,408	1
88,224	3	88,220	1	50,112	1		
89,458	1			50,399	4	50,391	3
90,098	1	90,096	1	51,106	2	51,108	1
90,857	2	90,858	1	53,333	2	53,335	1
92,003	1	92,002	2	53,821	1		
92,689	1	92,692	1	54,936	1	54,934	1
93,331	1			55,326	1	55,323	1
93,915	2	93,909	1	55,886	2	55,882	1
94,681	1	94,680		57,003	1		
95,860	1			57,144	1	57,142	1
96,500	2	96,493	2	57,268	1		
98,789	1			58,502	4	58,499	2 u
99,774	1			59,656	2	59,657	1
4700,485	3	4700,480	2	60,207	10	60,206	10
00,962	1			61,079	2		
01,572	1			61,276	2		
05,864	1 r			61,540	1 u		
06,035	2	06,034	1	62,817	1 u		
06,199	1	06,199	1	63,349	1 u		
07,251	10	07,253	10	64,132	2	64,131	1
08,225	4	08,220	3	64,426	3	64,420	1

Bogen		Funken		Bogen		Funken	
4769,981	1			4828,456	2	4828,463	2
70,865	2	4770,870	1	29,254	1	29,236	1
73,289	2	73,293	1	30,523	10	30,551	5
73,448	4	73,442	3	31,344	1		
74,225	2	74,231	1	32,064	1		
75,676	3	75,672	1 U	32,097	1		
76,368	3	76,370	1	32,259	1		
76,881	1			32,784	1		
77,880	1			32,903	2	32,908	1
82,949	3	82,956	2	33,161	1	33,163	1
83,748	1			33,338	1		
84,420	4	84,426	1	33,522	1		
85,133	3	85,129	2	33,954	1	33,959	1
86,468	2	86,470	1	34,148	1		
87,623	2	87,625	1	35,748	2	35,753	1
88,180	1	88,184	1	35,994	1		
89,338	2	89,341	1	36,333	1		
91,827	1	91,825	1	38,100	2	38,096	1
92,757	4	92,756	2	39,424	1		
93,417	4	93,420	2	39,564	2		
93,828	2	93,832	1	—		41,930	1
94,611	2	94,612	1	43,376	1		
95,366	1			44,941	1		
96,540	4	96,535	3	45,156	1	45,161	1
98,913	1			46,583	1 r		
4800,629	2			47,232	1 r		
01,006	1			48,157	1 r		
01,554	1			48,585	1		
03,516	1 u			48,280	2		
04,101	1	4804,903	1	49,812	1		
05,579	2	05,586	1	50,386	1		
06,087	1			51,678	2	51,682	1
06,339	2	06,334	1 U	—		53,624	1
07,702	1			54,443	1		
08,083	1	08,087	1	55,014	1		
08,460	2	08,463	1	55,675	2		
10,114	1			58,201	3	58,206	2
11,071	4	11,075	1	58,372	1	58,377	1
12,275	1			60,029	2		
12,480	1			60,542	1		
12,817	1			60,737	2	60,730	1
13,154	1	13,146	2	61,187	1 u		
13,917	1			61,513	1		
14,092	1			62,907	1		
14,464	2	14,471	1	64,730	2		
15,819	1			65,340	1		
16,027	1			65,804	2	65,804	1
16,958	1			66,653	2 u		
17,167	1			68,004	8	68,000	1
17,699	3	17,703	1	68,708	1		
18,795	1			68,890	1		
19,279	12	19,272	1	69,184	3	69,181	3
22,419	3	22,411	4	75,118	2		
22,919	2			75,478	1		
24,077	1 u			75,864	1	75,868	1
24,473	1			78,360	2		
25,666	1 u			80,785	1	80,781	1
27,280	2			80,975	1		

Bogen		Funken		Bogen		Funken	
4881,544	1			4947,299	1		
81,863	2			48,995	2		
84,322	2			50,602	5	4950.598	2
84,932	2	4884,930	1	51,951	1		
85,308	1			53,776	1		
85,631	1			54,207	1 u		
86,462	3	86,461	1	56,554	1		
87,159	2	87,152	1	57,534	5	57,530	2
89,203	1			59,632	1		
93,949	2	94,952	1	60,809	1		
94,378	1	94,384	1	62,906	1		
94,929	2			64,194	2	64,197	1
96,400	1			64,405	3	64,404	1
96,939	1			66,442	1		
99,568	1 r	99,566	1	68,241	1		
4900,463	2			69,622	1		
01,813	1	4901,817	1	69,825	1 r		
02,062	1			70,363	1		
03,804	5	03,798	2	70,756	1		
04,367	1			73,350	2		
06,909	1			75,976	2		
07,405	2	07,407	1	77,684	2		
07,862	1			78,397	2		
08,211	1			78,604	1		
09,169	1	09,165	1	79,110	5	79,116	2
12,143	1			79,596	1		
16,196	2			79,984	1		
17,316	1			80,547	1		
18,159	1			81,052	1		
—		22,118		81,804	2		
22,548	1		1	83,452	2		
22,915	1			85,562	2		
23,259	2			86,190	1 u		
23,424	1			87,970	2		
24,777	3			91,236	1		
26,166	3	26,162	1	95,302	2		
26,390	3	26,387	1	97,473	1		
27,021	1			99,916	3	99,911	2
27,370	1			5007,612	1		
27,948	1			09,024	1		
28,295	1			10,013	1		
31,143	2			10,818	2		
31,994	1			11,615	1		
32,301	1			12,319	1		
33,082	3	33,074	1	14,600	3	5014,595	2
33,302	2			16,767	2	16,772	1
33,455	2			17,081	1		
33,711	2			17,529	1 u		
34,047	2			19,845	2		
34,473	1			20,263	1		
35,949	1			21,222	1		
37,401	1			23,582	1		
39,662	2			24,165	1		
41,647	3	41,641	2	25,401	1		
42,333	1			26,404	1		
42,944	1			28,001	3	28,997	1
43,847	1			29,290	1		
45,257	1			30,757	2	30,764	1

Bogen		Funken		Bogen		Funken	
5031,731	1			5123,831	2u		
32,364	1			24,574	1u		
33,414	1			26,719	2u		
34,159	1			27,117	1		
37,166	1			28,471	1		
37,509	1			34,959	1		
38,895	2			41,259	1u		
44,355	1			42,243	1		
45,355	1			45,380	4	5145,375	2
45,640	1			46,100	1		
46,510	2			46,705	1		
o 47,701	3	5047,703	1	47,387	3	47,388	1
48,873	1			48,428	1		
53,441	1			49,651	1u		
54,042	1			55,259	1		
54,997	2	55,004	1	55,799	1		
57,280	1			56,202	1		
58,068	2			63,191	3	63,190	1
59,892	5	59,886	2	67,749	3	67,741	1
60,347	1			70,689	1		
62,516	2			71,088	4		
64,638	2			71,240	3	71,245	1
66,542	1			72,943	8	72,937	1
69,926	1			74,179	8	74,175	1
70,083	1u			79,385	1		
75,585	2			79,980	1		
76,904	1			80,201	2u		
77,022	1			—		81,591	1
77,510	2			83,592	2u		
79,862	1			84,525	1		
80,023	4	80,027	1	96,856	1		
81,258	2			98,535	1		
87,779	1			5200,146	4	5200,141	1
88,196	1u			00,720	3	00,717	1
90,611	1u			03,921	1		
90,970	2			10,420	2		
91,346	2			11,843	2	11,843	1u
92,165	2			18,850	1		
92,746	2			19,384	2	19,378	1r
95,895	3			30,132	1		
96,651	2	96,652	1	31,037	3	31,036	1
97,539	1	97,533	1	32,340	2		
98,036	1			34,237	2	34,234	1
99,126	1u			37,946	2	37,942	1
99,908	1u			38,186	5		
5100,331	1			40,288	1		
02,165	1u			40,878	5		
04,709	1u			42,780	3		
06,488	1			45,486	2	45,488	1
08,897	1			50,315	1		
09,262	1			51,108	1u		
09,727	3	5109,722	1	59,020	4	59,028	2
14,975	2	14,978	1	60,130	1		
15,636	1			61,113	3	61,121	1
16,963	2u			61,527	1r		
18,250	1u			68,924	1		
19,231	1u			71,766	2		
22,187	1			75,179	1		

Bogen		Funken		Bogen		Funken	
5276,250	2			5430,983	2	5430,982	1
77,314	1			35,659	4	35,663	2
79,331	1			37,729	5	37,733	2
79,627	3	5279,620	2	39,678	2	39,674	
79,809	1			41,996	1		
80,847	3	80,842	2	43,764	1		
83,482	1			46,925	1		
83,805	2			47,572	1		
84,061	1			48,528	1	48,524	1
85,643	1			48,786	1	48,788	1
92,062	3	92,059	1	50,508	4	50,501	2
93,437	2			53,002	2	53,004	1
95,449	3			56,452	2	56,456	1
96,922	1			58,302	1	58,390	1
98,029	1			60,528	3	60,534	1
5306,241	1 v			65,549	2	65,550	
12,732	2			69,209	1		
13,882	3	5313,882	1 v	73,363	5	73,359	3
15,028	2			75,886	3	75,887	1
15,799	1	15,029	1	80,524	1		
17,101	1			88,649	1		
17,927	1			89,375	1		
19,867	1			90,284	3	90,276	1
24,429	1			91,801	1	91,799	1
25,865	1			92,167	3	92,170	1
27,065	2			93,761	1		
34,775	1			93,831	2 v	93,831	1
37,196	1			98,489	3	98,492	1
39,075	1			99,501	2		
48,774	1			5501,518	3	5501,520	1
49,752	1			01,878	5	01,880	2
52,317	1			03,591	3		
54,860	3	54,866	1	06,508	40	06,509	30
55,490	2			10,290	1		
56,445	3	56,449	1	11,475	2	11,481	1
60,586	15	60,586	5 u	12,430	1		
60,853	3			13,790	1		
64,266	3			17,391	1		
67,014	2 v	67,016	1	18,236	1		
72,400	2			19,237	1		
72,723	1			20,022	2	20,022	2
74,838	1			20,634	2	20,633	2
76,013	1			21,129	1	21,133	1
85,669	2			26,472	3		
88,677	2			26,913	2	26,919	2
94,515	3	94,516	1	29,282	2	29,279	1
97,371	2	97,373	1	31,157	1	31,159	1
8,725	1			—		31,623	1
5400 470	3			33,007	30	33,013	25
02,678	1			34,486	1	34,490	1
06,379	2	06,380	1	37,684	1 r		
11,048	1			39,351	1	39,358	1
14,634	2			40,357	2		
17,352	2	17,358	1	41,625	1	41,623	1
26,002	1			43,067	3		
26,880	2	26,886	1	44,470	3	44,477	2
27,545	1	27,539	1	47,740	1		
28,744	1			52,204	1	52,201	1

Bogen		Funken		Bogen		Funken	
5556,273	4	5556,273	3	5682,884	2		
56,704	3	56,706	2	85,327	1		
57,009	1			87,600	2	5687,602	1
62,553	1			88,783	1		
64,042	2	64,039	1	89,125	10	89,125	10
66,693	1			89,339	2		
68,600	3	68,600	1	89,470	2	89,477	1
69,451	2			90,210	1		
70,464	25	70,461	18	92,913	1		
75,150	3	75,153	2	93,612	1		
80,186	2			94,361	1	94,368	1
83,278	3			94,806	1		
87,711	1			95,350	2	95,358	1
90,450	2			95,990	1		
91,560	2	91,558	2	96,720	1		
94,791	1			97,320	1		
96,350	2	96,345	1	97,397	2		
5601,002	2	5601,007	1	98,245	1		
02,785	3	02,783	2	99,271	2	99,277	1
05,433	1			5701,545	2	01,540	1
08,590	2	08,594	1	02,083	2	02,087	1
09,277	3	09,271	2	04,289	1		
09,478	2			05,697	5	05,696	3
10,897	5	10,957	3	07,964	1	07,968	1
11,263	1			11,795	2 v	11,802	1
13,035	3	13,042	1	15,096	1		
18,021	1	18,019	1	16,015	1		
18,421	2			19,252	1		
18,737	1			20,137	1		
19,328	3	19,335	1	22,783	8	22,782	6
20,821	1			23,092	1 v		
22,182	1			27,030	1 v		
27,225	1			28,742	2	28,736	1
30,625	1			29,578	1		
32,469	12	32,466	8	29,868	1		
34,817	3	34,823	2	34,027	2		
39,408	1			35,236	2 v		
41,751	1			36,036	1		
42,377	2			37,997	1		
43,149	1			39,626	1		
50,133	10	50,127	4	41,674	1		
51,226	2			43,377	1		
51,846	2	51,840	1	46,804	1 v		
52,205	1			47,626	2		
55,457	2			51,395	16	51,396	10
62,540	2			53,113	1		
64,306	2	64,310	1	55,552	1		
64,368	1	64,362	1	57,456	1		
65,180	1			63,923	1	63,925	1
67,262	2	67,261	1	65,252	1	65,246	1
72,036	1	72,039	1	66,479			
72,364	1			67,282			
73,584	2	73,590	1	69,735			
73,950	1			71,014			
74,448	3	74,444	2	74,517	1		
74,657	1			75,913	1		
77,864	3	77,862	2	78,153	2		
81,529	1			79,321	4	79,323	1

Bogen		Funken		Bogen		Funken	
5780,082	3	5780,088	1	5893,718	1		
80,663	1			97,842	1		
83,314	1 r	83,314	1	98,802	2	5898,807	1
83,986	1			5901,458	4 v	5901,451	1
85,649	1	85,651	1	01,969	1 v	01,969	1
89,044	1			05,314	1	05,316	1
91,850	15	91,852	10	12,083	1		
95,734	1			14,206	1		
5800,423	1	5800,429	1	17,565	1		
02,668	1	02,667	1	18,599	1		
03,956	1	03,951	1	23,743	2 v		
06,168	2			26,340	8	26,346	2
06,706	1	06,708	1	28,823	15		5 u
08,228	1			30,934	1		
08,983	1	08,988	1	32,706	1		
09,259	1			33,442	1		
12,482	1			37,885	2	37,892	1
13,846	1	13,849	1	43,562	1		
15,496	2	15,496	1	49,149	1		
15,721	1			62,649	1		
20,683	1			65,538	2	65,543	1
25,185	2	25,186	1	68,441	2	68,436	1
25,608	1			68,957	1		
25,662	2			69,459	1 r		
26,884	1			70,430	1		
27,144	1	27,147	1	71,272	2		
35,523	1	35,525	1	74,228	2	74,234	1
39,953	2	39,950	1	82,894	1		
40,807	1			83,067	2	83,065	1
41,616	1			88,147	3	88,153	2
48,827	4	48,830	1	89,442	2	89,435	1
49,717	6	49,722	1	89,987	2	89,990	1
51,513	5			91,310	1 r	91,316	1
53,215	1			99,541	1		
54,313	1			6000,762	1 u		
58,272	10	58,270	10	10,043	1		
60,518	1			12,164	1		
61,360	2	61,363	1	13,006	1 v		
67,432	1			13,321	1 U		
68,731	1			25,484	3	25,488	1
69,314	5	69,321	3	27,211	2		
69,753	1			30,667	28	30,673	12
71,482	1			36,767	1		
74,197	2			39,743	1		
76,598	3	76,600	1	47,829	2	47,833	1
78,150	1			54,803	2		
81,505	1			57,982	2		
82,721	2	82,715	1	63,825	1		
84,310	1			75,575	1		
88,325	25	88,328	15	79,581	3	79,575	2
89,967		89,965	*)	81,277	2	81,273	1
90,717	1			86,624	1		
91,542	2	91,544	1	96,165	1		
92,254	2	92,256	1	6101,868	2	01,863	1
93,377	5	93,371	1	07,107	1		

*) Eine Linie des Mo scheint hier mit der Linie D_2 des Na genau zu koinzidieren; da die Na-Linie sie überdeckt, kann die Intensität nicht angegeben werden.

Bogen		Funken		Bogen		Funken	
6110,231	1			6323,274	1		
10,715	1			23,580	2		
19,017	2	6119,019	1	23,978	1		
20,558	1			32,809	1 u		
23,544	1			33,955	1		
23,723	1			35,750	2 u		
25,368	1			40,107	2		
28,169	2			48,873	3 v	6348,875	1
30,625	2			57,217	2		
30,865	1			58,549	1		
34,588	1 r			59,810	1		
38,587	1			65,191	1		
39,303	1			72,315	1		
41,508	2			83,732	1		
44,939	1			89,126	1		
48,409	1			91,097	3 v		
48,920	1 u			6401,067	2		
50,392	1 u			01,303	1		
53,057	1			—		6403,951	1
53,780	1			04,415	2 u		
58,400	1 u			06,426	1		
62,192	2			06,954	1		
69,041	1 r			07,672	2		
70,721	1			09,109	3		
75,712	1			12,375	1 v		
81,130	1			12,897	1 v		
88,968	2			14,180	1		
90,733	1			15,417	3 v	15,422	1
93,206	1 r			18,991	1 u		
97,644	1			19,730	1 u		
6208,273	2			24,370	10 v	24,377	1
09,448	1			29,041			
12,432	1 U			32,946	4 v	32,945	1
14,675	1			38,203	2 v	38,206	1
17,890	3			39,065	1		
21,832	1			39,816	3 v	39,821	1
23,444	1 u			40,823	1		
28,438	1			41,196	2 v		
32,927	1			46,333	1		
33,346	1 u			53,287	1		
36,114	1			61,963	1		
43,185	1 U			63,511	1 u		
52,594	1			66,990	1		
55,671	1 u			71,200	1		
64,285	1 u			74,004	3 v		
65,829	2			85,864	1		
74,603	1			89,206	4 v	89,212	1
78,456	2			90,115	2 v	90,121	1
81,903	3			92,518	1		
82,967	1			93,768	1 U		
84,014	1 u			96,898	1		
86,547	2			6512,715	1		
90,114	2			19,835	2 u		
6301,734	1			23,538	3 v		
11,625	1			25,497	1		
16,853	1			27,644	1		
18,395	1			36,312	1 u		
18,995	1 u			37,609	1		

Bogen		Funken		Bogen		Funken	
6552,643	1			6763,531	1		
53,557	2	6553,565	1	64,968	1 u		
70,432	1			65,730	1 u		
72,443	5 v	72,445	1	88,981	1 u		
90,811	1			6802,700	1 u		
6611,272	1			25,690	1 U		
17,526	3	17,520		29,086	1		
19,129	8	19,132		38,963	2		
24,167	1 U			49,931	1		
35,432	1	35,429		86,391	2		
39,999	1	40,004		98,070	1 u		
50,362	2 v	50,365	1	90,039	1 u		
52,427	3 v	52,429	1	6908,270	1 v		
59,742	1			14,069	1		
63,294	1			31,383	1		
74,587	2	74,585	1	34,102	1		
78,921	1 U			47,439	1 U		
79,761	1			60,680	1		
82,200	2			78,789	1 u		
85,680	1 u			89,006	1		
87,920	1			91,757	1 u		
90,463	2			99,017	1		
91,075	1			99,842	1 u		
92,854	1			7001,658	1		
6707,830	3			16,491	1		
28,066	1			38,015	1 u		
33,998	8			60,235	1		
39,237	1			63,357			
46,085	3			7109,856	2		
46,314	5			34,086	1		
54,028	3						

Zum Schlusse erübrigt mir noch, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. H. Kayser meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die gütige Anregung und liebenswürdige Förderung vorliegender Arbeit.

Literatur.

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **V.** 772—791.

2) R. Th. Simmler, Beiträge zur chemischen Analyse durch Spektralbeobachtungen. Dissert. Bern 1861; Pogg. Ann. **115.** 242—266, 425—451. 1862. In Flammen kontinuierliches Spektrum.

3) W. A. Miller, On the photographic transparency of various bodies, and on the photographic effects of metallic and other spectra obtained by means of the electric spark. Phil. Trans. **152.** II. 861—887. 1862. Ultraviolett, Funke.

4) R. Thalén, Om spectralanalys. Upsala univers. årsskr. 1866.

5) R. Thalén, Mémoire sur la détermination des longueurs d'ondes des raies métalliques. Nova acta reg. soc. sc. Upsal. (3) **6.** 1868. Funkenspektrum.

6) J. N. Lockyer, Researches in spectrum analysis in connection with the spectrum of the sun. Proc. Roc. Soc. **27.** 279—284. 1878. Linien in Sonne.

7) J. N. Lockyer, Researches in spectrum analysis in connection with the spectrum of the sun. No. V. 1878, Phil. Trans. **172.** III. 561—576. 1881. Messung einiger Linien.

8) E. Demarçay, Spectres électriques. Paris 1895. Funke nach Lösung.

9) F. Exner und E. Haschek, Über die ultravioletten Funkenspektra der Elemente. Wien. Berichte **104.** Ia. 909—962. 1895; **105.** IIa. 503—573. 1896; **106.** IIa. 36—53. 1897. Funkenspektrum, Verbesserungen.

10) W. J. Humphreys, Changes in wave-frequencies of the lines of emission spectra. Astrophys. J. **6.** 169—232. 1897. Druckverschiebung.

11) W. N Hartley und H. Ramage, Banded flame spectra of metals. Trans. Roy. Dublin Soc. (2) **7.** 339—352. 1901. In Knallgasflamme.

12) B. Hasselberg, Untersuchungen über die Spektra der Metalle im elektrischen Flammbogen. IV. Spektrum des Molybdäns. K. Sv. Vet. Akad. Handl. **36.** No. 2. 1902. Astrophys. J. **16.** 300—319. 1902; **17.** 20—47. 1903. Bogenspektrum 589—346 $\mu\mu$.

13) O. Lohse, Funkenspektra einiger Metalle. Publ. Astrophysik. Observ. Potsdam **12.** 109—208. 1902. Funkenspektrum: 398—337 $\mu\mu$.

14) F. Exner und E. Haschek, Tabellen der Funkenspektra. Wien 1902.

15) F. Exner und E. Haschek, Tabellen der Bogenspektra. Wien 1904.

16) A. Hagenbach und H. Konen, Atlas der Emissionsspektra. Jena 1905.

17) P. G. Nutting, Line structure. Astrophys. J. **23.** 64—78. 1906. Struktur der Linien.

18) Sir N. Lockyer, Tables of wave-lengths of enhanced lines. Solar Physics Committee 1906. Verstärkte Linien.

19) A. G. G. Leonard, On the quantitative spectra of molybdenum, tungsten, thorium and zirconium. Proc. Roy. Dublin Soc. (2) **11.** 270—279. 1908. Hauptlinien.

20) Rob. Jack, Zeemann-Effekt an Wolfram und Molybdän. Dissertation. Göttingen 1908.

21) H. Geisler, Zur anomalen Dispersion des Lichtes in Metalldämpfen. Dissert. Bonn 1909. Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 80—112. 1909.

22) J. M. Eder und E. Valenta, Wellenlängenmessungen im roten Bezirke der Funkenspektren. Wien. Ber. **118.** 511—524. 1909.

23) J. M. Eder und E. Valenta, Wellenlängenmessungen im sichtbaren Bezirk der Bogenspektra. IV. Teil. Wien. Ber. **119.** IIa. 1910.

24) J. M. Eder und E. Valenta, Atlas typischer Spektren. Wien 1911.

25) F. Exner und E. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. Bd. **I** u. **II.** 1911; Bd. **III.** 1912.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XI. Band. 1912. Heft 9.

Das Schwärzungsgesetz fester lichtempfindlicher Schichten.

Von

A. Schuller.

Mit 5 Figuren.

Das Schwärzungsgesetz untersucht den Zusammenhang zwischen der auf das lichtempfindliche System fallenden Lichtmenge und der dadurch hervorgerufenen chemischen Veränderung und bildet einen wichtigen Teil der Sensitometrie.

Wenn wir die Elektrochemie betrachten, so finden wir eine relativ einfache Gesetzmäßigkeit zwischen Elektrizitätsmenge und hervorgerufener chemischer Veränderung; diese Beziehung wurde auch schon im Anfange der Entwicklung der Elektrochemie eingehend studiert. In der Photochemie hingegen ist der Zusammenhang zwischen Lichtenergie und chemischer Veränderung viel komplizierter, und vielleicht ist dies die Ursache, warum die Sensitometrie mit der Entwicklung der Photochemie und Photographie nicht Schritt halten konnte.

Es wird nicht uninteressant sein, diesen Vergleich zwischen Elektrochemie und Photochemie etwas weiter zu verfolgen. In der Elektrochemie wird der Zusammenhang zwischen Intensität und chemischer Veränderung durch das bekannte Faradaysche Gesetz ausgedrückt, nach welchem die hervorgerufene chemische Umwandlung der Stromstärke proportional ist.

Die chemische Wirkung der Lichtenergie geschieht nach einem viel komplizierteren Gesetze. Diese Komplikation wird dadurch verursacht, daß die Lichtenergie nicht fähig ist, auf jedes Molekül der Substanz gleichmäßig einzuwirken. Infolge der Absorption nimmt nämlich die Lichtintensität und damit auch die chemische Wirkung nach den tieferen Schichten hin immer mehr und mehr ab. Bei dem Studium des Gesetzes der chemischen Wirkung der Lichtenergie müssen wir also in erster Linie das Absorptionsgesetz in Betracht

ziehen. Diese Gesetzmäßigkeit wird noch dadurch erheblich kompliziert, daß die lichtempfindliche Substanz bei der chemischen Veränderung ihre Opazität verändert, weshalb die Intensität des Lichtes nicht nur in den verschiedenen Tiefen der Schicht verschieden ist, sondern auch von der Belichtung abhängt, mit welcher die lichtempfindliche Schicht schon früher bestrahlt wurde. Die Lichtintensität wird nämlich in einem tiefer liegenden Punkte einer Schicht anfangs eine andere sein, als nach einer bestimmten Belichtungszeit, wenn also die oberen Schichten infolge der chemischen Veränderung ihre Opazität verändert haben.

Diese beiden Faktoren — Absorptionsgesetz und Opazitätsveränderung — in Betracht ziehend, versuchte ich in dem Folgenden einen einfachen Zusammenhang zwischen Lichtenergie und der Menge der hervorgerufenen chemischen Veränderung bei festen, lichtempfindlichen Schichten zu ermitteln.

Wenn Lichtstrahlen auf eine lichtempfindliche Schicht fallen, so wird ein bestimmter, von der Eigenschaft der lichtempfindlichen Substanz abhängender Teil des Lichtes absorbiert. Diese absorbierte Lichtenergie wird teilweise Erwärmung, eventuell Phosphoreszenz, Fluoreszenz hervorrufen und teilweise wird sie in den Molekülen — in einer uns noch nicht bekannten Weise — angehäuft und erzeugt chemische Veränderungen.

Wichtige Beobachtungen in der Photochemie (Abklingen der Lichteinwirkung, Schwarzschildsche Versuche, intermittierende Belichtung) deuten darauf hin, daß die Lichtenergie auf die lichtempfindlichen Moleküle so lange keine chemische Wirkung ausübt, bis diese angehäufte Lichtmenge einen bestimmten Wert, den Schwellenwert, erreicht und dann erst erfolgt plötzlich die chemische Reaktion. Diese Annahme findet auch gewissermaßen Bestätigung durch meine späteren Versuche.

Zum Studium des mathematischen Zusammenhanges sind Maßeinheiten nötig. Man pflegt in der Photochemie und Photographie die chemische Änderung, welche die Substanz durch Lichteinwirkung erleidet, durch die verursachten Opazitätsveränderungen (durch die Opazität der veränderten Substanz) zu messen, während diese Opazität wieder durch ihre Lichtabsorptionsfähigkeit ausgedrückt wird.

Unter Opazität einer Schicht verstehen wir das Verhältnis zwischen dem auffallenden und dem durchgelassenen Lichte:

$$O = \frac{I}{i},$$

wo I die Intensität des auffallenden und i die des durchgelassenen Lichtes bedeutet.

Die Opazität ist also eine Verhältniszahl, welche uns zeigt, wieviel größer die Intensität des auffallenden Lichtes ist gegenüber der Intensität des durchgelassenen Lichtes. Es ist leicht nachweisbar, daß die Schichtdicke eines Körpers nicht proportional deren Opazität ist. Sollen z. B. zwei Schichten mit gleicher Opazität übereinander angeordnet sein, und es soll auf die obere Schicht ein Lichtstrahl mit der Intensität I_1 fallen, dann ist:

$$O_1 = \frac{I_1}{i_1}; \quad I_1 = i_1 O_1 \qquad (1)$$

Auf die zweite Schicht, (deren Opazität ebenfalls O_1 ist,) fällt nur noch das Licht mit der Intensität i_1, und wenn wir die von der zweiten Schicht durchgelassene Lichtintensität mit i_2 bezeichnen, dann ist:

$$O_1 = \frac{i_1}{i_2}; \quad i_2 = \frac{i_1}{O_1} \qquad (2)$$

Nach der mit 1 bezeichneten Gleichung ist $I_1 = i_1 O_1$

" " " 2 " " " $i_2 = \frac{i_1}{O_1}$

$$\frac{I_1}{i_2} = O_1^2.$$

Die Gesamtopazität zwei gleich dicker Schichten (oder einer zweimal so dicken Schicht) ist also gleich dem Quadrate der Opazität einer Schicht:

$$\frac{I_1}{i_2} = O_2 = O_1^2.$$

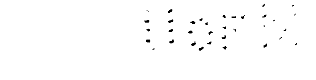
Aus dem gleichen Gedankengange folgt,[1]) daß die Opazität von n gleichen Schichten (O_n) gleich ist mit der n^{ten} Potenz der Opazität einer einzigen Schicht (O_1):

$$O_n = O_1^n \qquad (3)$$

In gewissen Fällen ist es zweckmäßig, anstatt mit Opazitäten mit deren Logarithmen zu rechnen[2]):

$$\log O_n = n \log O_1$$

Die logarithmische Opazität wird als Dichte (Schwärzung, Extinktion) bezeichnet.



Wenn

$$\log O_1 = D_1 \text{ und } \log O_n = D_n$$

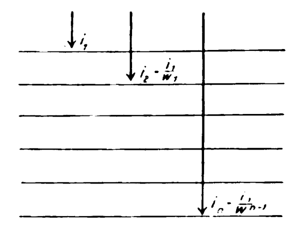
dann ist

$$D_n = n\,D_1 \tag{4}$$

Mit anderen Worten: es ist die Dichte proportional der Schichtdicke und daher auch deren Gewicht (M)

$$D = k\,M \tag{5}$$

Zur Ermittelung des Schwärzungsgesetzes gehe ich von einer **homogenen** lichtempfindlichen Substanz aus und teile diese auf parallelen, sehr dünnen und gleichdicken Schichten auf. Wenn ich die Opazität einer Schicht mit w bezeichne, dann wird das Licht auf die verschieden tiefliegenden Schichten mit folgender Intensität einwirken (Figur 1):



Figur 1.

Auf die erste (oberste) Schicht fällt ein Lichtstrahl mit der Intensität i. Die auf die zweite Schicht wirkende Lichtintensität wird $i_2 = \frac{i_1}{w_1}$ sein und im allgemeinen auf die n^{te} Schicht fallende Lichtintensität wird:

$$i_n = \frac{i_1}{w_1{}^{n-1}}$$

Wir nehmen an, daß $i \cdot t = e$ die nötige und hinreichende Lichtmenge ist, um eine einzelne Schicht photochemisch zu verändern. Wenn die zu untersuchende lichtempfindliche Substanz homogen und in gleichdicke Schichten eingeteilt ist, wird jede beliebige Schicht diese $i \cdot t = e$ Lichtmenge benötigen, um sich zu verändern. Bei dieser Umwandelung verändert sich auch im allgemeinen die Opazität der Substanz z. B. so, daß die Schicht mit der Opazität w die Opazität O annimmt.

Unter diesen Voraussetzungen untersuchen wir nunmehr, welche Lichtmengen auf die Oberfläche der Substanz fallen müssen, um eine beliebige Schicht umzuwandeln resp. die Substanz bis zu einer bestimmten Tiefe zu verändern.

Zur Veränderung der ersten Schicht wird die Lichtmenge $e = i \cdot t$ benötigt.

Betrachten wir aber die zweite Schicht: Die Intensität des auf die zweite Schicht fallenden Lichtes ist nach der Gleichung (6):

$$i_2 = \frac{i_1}{w_1},$$

vorausgesetzt, daß die Opazität der ersten Schicht konstant w_1 ist. Wir nahmen aber an, daß die erste Schicht nach einer Belichtungszeit von t_1 verändert wird und eine Opazität O annimmt. Von diesem Zeitpunkte ab fällt auf die zweite Schicht die Lichtintensität $\frac{i_1}{O_1}$. Nun ist die Frage, wie lange das Licht auf das System (auf die oberste Schicht) fallen muß, um die zweite Schicht zu verändern, resp. damit die zweite Schicht die Belichtung $i \cdot t = e$ erhält. Nach dem oben Gesagten wird in dem ersten Zeitintervall t auf die zweite Schicht die Lichtmenge

$$\frac{i_1}{w_1} t_1 = \frac{e_1}{w_1}$$

fallen, während nach diesem Zeitintervalle t die Intensität des Lichtes $\frac{i_1}{O_1}$ wird. Dieses Licht mit der Intensität $\frac{i_1}{O_1}$ muß dann noch während des Zeitintervalles t_2 einwirken, um eine Veränderung der zweiten Schicht eben hervorzurufen, und zwar so lange, bis die Summe der auf die zweite Schicht fallenden Belichtung gleich $i \cdot t = e$ ist:

$$\frac{e_1}{w_1} + \frac{e_2}{O_1} = e_1; \; \frac{e_2}{O_1} = e_1 - \frac{e_1}{w_1}; \; e_2 = \left(1 - \frac{1}{w_1}\right) e_1 \, O_1$$

$$e_2 = \frac{w_1 - 1}{w_1} e_1 \, O_1 \tag{7}$$

Die nötige und hinreichende Bedingung, um die zweite Schicht zu verändern ist die, daß auf die Oberfläche des Systems eine Lichtmenge von:

$$E_2 = e_1 + e_2 = e_1 + \frac{w_1 - 1}{w_1} e_1 \, O_1 \tag{8}$$

fällt.

Bei der dritten Schicht ist die Belichtung in dem ersten Zeitintervalle t:

$$\frac{i_1}{w_1^2} t_1 = \frac{e_1}{w_1^2}$$

In der zweiten Periode, nachdem die oberste Schicht schon

verändert wurde (die Opazität der ersten Schicht ist O_1, der zweiten Schicht w_1) wird die Belichtung:

$$\frac{i_1}{w_1 O_1} t_2 = \frac{e_2}{w_1 O_1}$$

und endlich, nachdem die beiden obersten Schichten sich verändert haben, wird das einwirkende Licht von der Intensität $\frac{i_2}{O_1^2}$ während des Zeitintervalles t_3 einwirken bis die Summe der in den drei Perioden einwirkenden Belichtungen gleich $i \cdot t = e$ wird:

$$\frac{e_1}{w^2} + \frac{e_2}{w\, O_1} + \frac{e_3}{O_1^2} = e_1$$

Wenn wir in diese Gleichung den Wert von $e_2 = \frac{w-1}{w} e_1 O_1$ (Gleichung 7) einsetzen, dann finden wir nach der nötigen Vereinfachung, daß

$$e_3 = \frac{w-1}{w} e_1 O_1^2.$$

Zur Veränderung der dritten Schicht ist also folgende Belichtung nötig:

$$E_3 = e_1 + e_2 + e_3 = e_1 + \frac{w-1}{w} e_1 O_1 + \frac{w-1}{w} e_1 O_1^2 \qquad (9)$$

Diese Ableitung im allgemeinen auf die n^{te} Schicht angewendet, ergibt:

$$E_n = e_1 + \frac{w-1}{w} e_1 O_1 + \frac{w-1}{w} e_1 O_1^2 + \frac{w-1}{w} e_1 O_1^3 + \ldots + \frac{w-1}{w} e_1 O_1^{n-1}$$

vereinfacht

$$E_n = e_1 + \frac{w-1}{w} e_1 [O_1 + O_1^2 + O_1^3 + \ldots\ldots + O_1^{n-1}]$$

$$E_n = e_1 + \frac{w-1}{w} e_1 \frac{O_1^n - O_1}{O_1 - 1} \qquad (10)$$

Diese Belichtung E_n ist also nötig, damit sich die n^{te} Schicht verändert. Wenn man bedenkt, daß bei einer homogenen Substanz die n^{te} Schicht nicht früher verändert werden kann, als die $n-1^{\text{te}}$, dann kann man sagen, daß die lichtempfindliche Substanz bei der Belichtung E_n bis zur n^{ten} Schicht verändert wurde.

Durch diese Belichtung E_n nahmen sämtliche n-Schichten die Opazität O_1 an, so daß die Gesamtopazität der n-Schichten (O_n) nach der Gleichung (3):

$$O_n = O_1^n \text{ ist.}$$

Der Wert von O_n läßt sich aus der obigen Gleichung (10) ausrechnen und als Resultat bekommen wir, daß:

$$O_n = O_1{}^n = \frac{E_n}{e_1} \cdot \frac{O_1 - 1}{w - 1}\, w - \frac{O_1 - 1}{w - 1}\, w + O_1 . \tag{11}$$

Bei dieser Ableitung nahm ich an, daß zur Veränderung einer Schicht eine Belichtung von $i \cdot t = e_1$ nötig ist, und zwar derart, daß, solange die Belichtung kleiner war als e_1, eine chemische Veränderung noch überhaupt nicht stattgefunden hat. Sobald aber die Belichtung den Wert e_1 erreicht hat, tritt die chemische Reaktion ein, und die ursprüngliche Opazität (w) der Schicht wird plötzlich zu O_1 verändert.

Es ist klar, daß diese Annahme nur dann richtig sein kann, wenn die Schichtdicke der Größenordnung eines Moleküls entspricht, d. h. praktisch genommen, wenn die Schichtdicke unendlich klein ist.

Damit die Ableitung dieser Anforderung entsprechen soll, suche ich den Grenzwert der obigen Gleichung (11), wenn die Dicke der Schichten unendlich klein ist, d. h. wenn deren Opazitäten (O_1 und w) nach 1 konvergiert.

In der erhaltenen Gleichung (11):

$$O_n = \frac{E_n}{e_1} \cdot \frac{O_1 - 1}{w - 1}\, w - \frac{O_1 - 1}{w - 1}\, w + O_1$$

sind O_n und E_n variable Größen; w als Faktor ist gleich 1 wie auch das letzte Glied $O_1 = 1$. Nur der Wert des Ausdruckes $\frac{O_1 - 1}{w - 1}$ ist nicht ohne weiteres bekannt.

Es läßt sich aber beweisen,[3]) daß:

$$\lim_{w=1} \frac{O_1 - 1}{w - 1} = \frac{\log O_1}{\log w} = u .$$

Diesen Wert in die obige Gleichung (11) eingesetzt ergibt:

$$O_n = \frac{E_n}{e_1} \cdot u - u + 1 . \tag{12}$$

In dieser Gleichung ist E_n die Belichtung, O_n die Opazität der durch diese Belichtung veränderten Substanz. e_1 ist für eine bestimmte lichtempfindliche Substanz eine konstante Zahl und bedeutet die kleinste Lichtmenge, welche noch eine chemische Veränderung hervorzurufen vermag. Diese Lichtmenge ist der Schwellenwert und

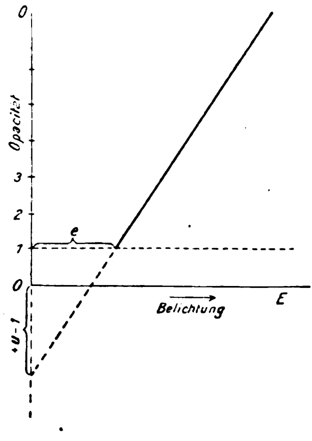
ihr reziproker Wert ist die Lichtempfindlichkeit. Die Zahl u ist ebenfalls eine Konstante und mißt die durch Lichteinwirkung hervorgerufene Opazitätsveränderung der Substanz:

$$u = \frac{\log O_1}{\log w} = \frac{D}{D_1} .$$

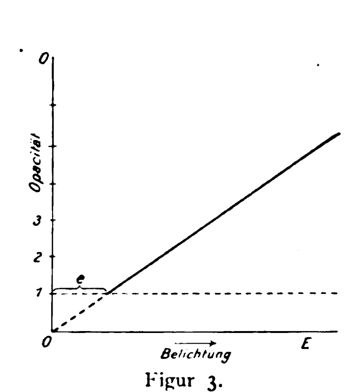
Die als Endresultat erhaltene Gleichung ist ersten Grades:

$$O_n = \frac{E_n}{e_1} u - u + 1$$

und zeigt daher, daß das Verhältnis der Belichtung und der hervorgerufenen Opazität bei einer homogenen lichtempfindlichen Schicht in dem Koordinatensystem durch eine Gerade dargestellt wird (Figur 2).



Figur 2.



Figur 3.

Gewisse Substanzen werden durch Belichtung chemisch verändert, ohne daß ihre Opazität sich wesentlich geändert hätte. So z. B. werden der lichtempfindliche Asphalt, chromierte Gelatine, chromierter Gummi durch das Licht so beeinflußt, daß sie ihre Löslichkeit einbüßen, während die Opazität dabei kaum geändert wird. In diesem Falle ist:

$$O_1 = w \qquad u = \frac{\log O_1}{\log w} = 1$$

$$\underline{O_n = \frac{E_n}{e_1} .} \tag{13}$$

Bei lichtempfindlichen Substanzen, welche bei der Lichteinwirkung ihre Opazität nicht verändern, ist die Belichtung proportional der Opazität der durch diese Belichtung veränderten Schicht. Diese Gleichung graphisch dargestellt, ergibt eine Gerade, welche dem Mittelpunkte des Koordinatensystems sich nähert (Figur 3).

Bei rein praktischen sensitometrischen Messungen ist es aus physikalischen und physiologischen Gründen zweckmäßiger, an Stelle der Opazität deren logarithmischen Wert — die Dichte — in Betracht zu ziehen:

$$\log O_1 = D$$

Unsere Augen sind nämlich physiologisch derart konstruiert, daß bei Beurteilung von Intensitätsunterschieden nicht die Opazität, sondern die Dichte maßgebend ist. Als gleichmäßig schwärzende Skala wird das Auge diejenige Skala bezeichnen, bei der die Dichten der einzelnen Felder gleichmäßig größer werden, wo also die Opazitäten im logarithmischen Verhältnis wachsen. Das Messen und Rechnen mit Dichten ist also vom physiologischen Standpunkte darum zweckmäßiger, weil gleiche Dichtenunterschiede ungefähr gleiche Wirkung auf das Auge ausüben. Vom physikalischen Standpunkte sind die Dichtemessungen darum vorteilhaft, weil die Dichte proportional der Schichtdicke resp. dem Gewicht der betreffenden Substanz ist [Gleichung (5)].

In der oben abgeleiteten Gleichung (12 und 13) können wir also statt Opazität die Dichten einführen. Dies geht leicht bei der Gleichung (13):

$$\log O_1 = \log \frac{E_n}{e_1}$$

$$D = \log E_n - \log e_1$$

wo D die abhängige und $\log E_n$ die unabhängige Variable bedeutet (Figur 4).

Bezeichnen wir $\log E_n$ mit Σ, dann ist:

$$\underline{D = \Sigma - \log e_1} \qquad (14)$$

Der Übergang auf das logarithmische System ist in dem allgemeinen Falle schwieriger ausführbar:

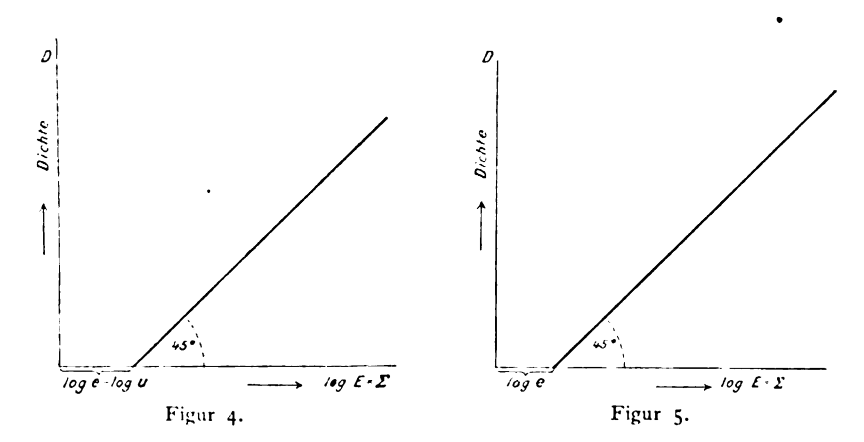
$$D = \log \left[\frac{E_n}{e_1} u - u + 1 \right]$$

Wenn wir in Betracht ziehen, daß die abhängige und unabhängige Variable nur positive Werte haben kann, und daß die Konstante u in der Praxis keine allzugroße Zahl bedeutet, dann finden wir mit sehr großer Annäherung[4]), daß:

$$D = \log E_n + \log u - \log e_1 \tag{15}$$

$$D = \Sigma + [\log u - \log e_1] \quad \text{(Figur 5)}$$

Dies sagt also mit anderen Worten, daß bei homogener lichtempfindlicher Substanz der Zusammenhang zwischen logarithmischer Belichtung und Dichte in dem Koordinatensystem durch eine Gerade dargestellt wird, welche einen Neigungswinkel von 45° besitzt.



Figur 4. Figur 5.

Statt der Dichte können wir auch das Gewicht der veränderten Substanz einführen.

Nach der Gleichung (5) ist:

$$D = k M$$

$$M = \frac{1}{k} \Sigma + \frac{1}{k} [\log u - \log e_1]$$

Das Resultat dieser Arbeit ist die Ermittlung des Zusammenhanges zwischen einwirkender Lichtmenge und dadurch verursachter chemischer Veränderung bei homogenen, festen, lichtempfindlichen Schichten. Zu diesem Zwecke wurde das Absorptions-



gesetz und die durch Lichteinwirkung hervorgerufene Opazitätsveränderung in Betracht gezogen, und es wurde zwischen einwirkender Lichtmenge und hervorgebrachter Opazität folgender Zusammenhang gefunden:

$$O_n = \frac{E_n}{e_1} u - [u - 1] \qquad \text{(Figur 2)}$$

deren spezieller Fall von $u = 1$

$$O_n = \frac{E_n}{e_1} \qquad \text{(Figur 3)}$$

Für die Praxis ist weit wichtiger der Zusammenhang zwischen Dichte und logarithmischer Lichtmenge und wird mit großer Annäherung ausgedrückt durch die Formel:

$$D = \Sigma + [\log u - \log e_1] \qquad \text{(Figur 4)}$$

wenn $u = 1$

$$D = \Sigma - \log e_1 . \qquad \text{(Figur 5)}$$

Die Richtigkeit dieser beiden letzten Gleichungen wurde experimentell nachgeprüft und in gewissen Fällen wurden die Ursachen der Abweichungen von dieser Regel festgestellt. Diese Experimente sollen in späteren Abhandlungen behandelt werden.

Diese Arbeit wurde im photochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Charlottenburg ausgeführt. Ich spreche auch an dieser Stelle Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Miethe für seine wertvollen Ratschläge und für seine liebenswürdige Unterstützung meinen wä-msten Dank aus.

Anmerkungen.

1) Dieselbe Gesetzmäßigkeit drückt auch das bekannte Beer-Lambertsche Gesetz aus:

$$I_x = I \cdot e^{-kx},$$

wo I die Intensität des auffallenden, I_x die des durchgehenden Lichtes bedeutet. k ist der Absorptionskoeffizient und x die Schichtdicke.

2) Siehe Seite 285.

3) Nehmen wir an, daß:

$$O = e^{k\,d\,x}$$

$$w = e^{K\,d\,x}$$

wo k bzw. K die Absorptionskoeffizienten, $d\,x$ die unendlich geringe Schichtdicke bedeuten ($e = \log \cdot \text{nat}$).

Die beiden Ausdrücke können mit Hilfe der Exponentialreihe entwickelt werden:

$$e^{k\,d\,x} = 1 + k\,d\,x + \frac{(k\,d\,x)^2}{2} + \frac{(k\,d\,x)^3}{2 \cdot 3} + \ldots\ldots\ldots$$

$$e^{K\,d\,x} = 1 + K\,d\,x + \frac{(K\,d\,x)^2}{2} + \frac{(K\,d\,x)^3}{2 \cdot 3} + \ldots\ldots\ldots$$

also folgt:

$$\frac{e^{k\,d\,x} - 1}{e^{K\,d\,x} - 1} = \frac{O_1 - 1}{w - 1} = \frac{1 + k\,d\,x + \frac{(k\,d\,x)^2}{2} + \frac{(k\,d\,x)^3}{2 \cdot 3} + \ldots\ldots\ldots\ldots - 1}{1 + K\,d\,x + \frac{(K\,d\,x)^2}{2} + \frac{(K\,d\,x)^3}{2} + \ldots\ldots\ldots\ldots - 1}$$

Die Ausdrücke $(k\,d\,x)^2$; $(k\,d\,x)^3$ usw. sowie $(K\,d\,x)^2$; $K\,d\,x)^3$ usw. sind unendlich kleine Größen höherer Ordnung, können also vernachlässigt werden:

$$\frac{O_1 - 1}{w - 1} = \frac{1 + k\,d\,x - 1}{1 + K\,d\,x - 1} = \frac{k}{K} = u\,.$$

u ist das Maß der durch das Licht hervorgerufenen Dichteänderung:

$$\begin{matrix} O_1 = e^{k\,d\,x} \\ w = e^{K\,d\,x} \end{matrix}; \quad \frac{\log O_1}{\log w} = \frac{k\,d\,x}{K\,d\,x} = \frac{k}{K} = u,$$

daher:

$$u = \frac{k}{K} = \frac{\log O_1}{\log w} = \frac{D}{D_1}.$$

4) Der Fehler ist nur bei sehr kleinen in der Praxis nicht in Betracht kommenden Werten der Belichtung merklich.

(Eingegangen am 23. Mai 1912.)

Über die Einwirkung von Sauerstoff auf Hydrochinon und Sulfit.

Von

Joh. Pinnow.

Sulfithaltige Hydrochinonlösungen, sogen. Entwicklerlösungen verderben bisweilen schnell, ja scheinbar plötzlich bei mangelhaftem Luftabschluß. Zur Aufklärung der manchmal anscheinend unvermittelt einsetzenden Braunfärbung der Lösungen sollten die nachstehenden Versuche dienen. Vielleicht ließ sich auch etwas zur Erzielung größerer Haltbarkeit solcher Lösungen beitragen.

Daß Hydrochinonlösungen bei Gegenwart von schwefligsauren Salzen sehr lange Zeit haltbar sind, gibt bereits H. W. Vogel[1]) an. Nach Storch[2]) nehmen sulfithaltige Hydrochinonlösungen bei Berührung mit Luft stark alkalische Reaktion an, indem sich Hydrochinondisulfosäure bildet, deren Natriumsalz von Storch isoliert wurde. Die Beobachtung wurde von H. Kauffmann[3]) bestätigt. Kauffmann nimmt an, daß sich Chinon oder ein diesem nahestehendes Oxydationsprodukt bildet, welches sich mit Sulfit zu einem sulfosauren Salz umsetzt; weiter auf den Mechanismus der Erscheinung einzugehen, lag nicht im Rahmen der Kauffmannschen Untersuchung. Man durfte indessen mit der intermediären Bildung der Hydrochinonmonosulfosäure rechnen und da Hydrochinondisulfosäure selbst farblos ist und farblose Alkalisalze gibt, die Oxydationsflüssigkeiten aber gelb bis braun gefärbt sind, so konnte der Prozeß bei der Disulfosäure nicht stehen bleiben. Es war die Frage zu beantworten, ob dann mehr als 2 Mol. Sulfit auf 1 Mol. Hydrochinon, maskiert d. h. verbraucht wurden, ohne in Sulfat überzugehen, also an Kohlenstoff gebunden waren. Weitere Komplikationen waren dadurch zu erwarten, daß diese Gelbfärbung eintrat, wenn noch nicht alles Hydrochinon in Disulfosäure übergegangen sein konnte, daß also die Prozesse zum Teil nebeneinander verlaufen mußten, und endlich durch die Beobachtung von A. und L. Lumière und Seyewetz,[4]) daß bereits geringe Mengen Hydrochinon die Oxydation von Sulfitlösungen verzögern. Letztere Angabe stand im Einklang mit den älteren Arbeiten Bigelows,[5]) nach welchen eine beträchtliche Anzahl organischer Substanzen die Oxydationsge-

schwindigkeit der Sulfitlösungen vermindern. Untersuchungen der gleichen Art und mit gleichem Erfolge rühren her von Weißgerber[6]) und A. Titoff,[7]) auf welche neuerdings R. Luther[8]) aufmerksam gemacht hat. Nach Luther beruht die Oxydation der Sulfitlösungen auf einem sehr geringen Kupfergehalt, der sich in jedem käuflichen „chemisch reinen" Sulfit und auch im gewöhnlichen destillierten Wasser findet, durch die schützenden Substanzen aber gebunden und in seiner Wirkung beschränkt wird.

Bei der Untersuchung waren demnach zu berücksichtigen, die einzelnen Stufen der zwischen Luftsauerstoff und sulfithaltigen Hydrochinonlösungen verlaufenden Reaktion, die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit und das Verhältnis zwischen verbrauchtem Hydrochinon und Sulfit und das zwischen verbrauchtem und an Kohlenstoff tretendem Sulfit.

Bei der gemeinsamen Oxydation von Hydrochinon und Sulfit durch Luftsauerstoff verschwinden, wenn genügend Sulfit vorhanden ist, auf 1 Mol. Hydrochinon zunächst 2 Mol. Sulfit, es entsteht 1 Mol. Hydrochinonmonosulfosäure und 1 Mol. Sulfat. Nimmt man mit R. Luther den geringen Kupfergehalt der Lösung als Katalysator an und berücksichtigt, daß nach B. Ehrenfeld[9]) unter Vermittelung von Kupferoxydul alkalische Sulfitlösungen durch Luftsauerstoff oxydiert werden, so würde sich im Anschluß an die von C. Engler und W. Wild[10]) aufgestellte Deutung der Oxydation durch molekularen Sauerstoff und der Sauerstoffübertragung der Vorgang nach einem der beiden folgenden Schemata abspielen können:

I.

1. $C_6H_4(OH)_2 + 2\,CuO = C_6H_4O_2 + Cu_2O + H_2O$
2. $Cu_2O + O_2 = Cu_2O_3$
3. $C_6H_4O_2 + Na_2SO_3 + H_2O = C_6H_3(OH)_2SO_3Na + HNaO$[11])
4. $Cu_2O_3 + Na_2SO_3 = Na_2SO_4 + 2\,CuO$
5. $Cu_2O_3 + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4O_2 + 2\,CuO + H_2O$

II.

1. $Na_2SO_3 + 2\,CuO \rightleftharpoons Na_2SO_4 + Cu_2O$
2. $Cu_2O + O_2 = Cu_2O_3$
3. $Cu_2O_3 + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4O_2 + 2\,CuO + H_2O$
4. $C_6H_4O_2 + Na_2SO_3 + H_2O = C_6H_3(OH)_2SO_3Na + HNaO.$[11])

Ehrenfeld nimmt für die Oxydation der arsenigen Säure unter Vermittelung des Kupferoxyduls die intermediäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd gemäß folgenden Gleichungen an:

$$Cu_2(OH)_2 + 2\,H_2O + O_2 = 2\,Cu(OH)_2 + H_2O_2 \text{ und}$$
$$Cu_2O + H_2O_2 = 2\,CuO + H_2O.$$

Gegen die von mir gewählte Formulierung könnte eingewandt werden, daß für Kupferperoxyd die Formel CuO_2 gefunden wurde, wenn auch mit der Existenz eines zwischen CuO_2 und CuO stehenden Oxydes gerechnet wird.[12])

Zuungunsten der zweiten Formulierung: Einleiten des Prozesses durch das Reduktionsvermögen der schwefligen Säure, spricht die Erwägung, daß bei diesem Verlauf der Reaktion stets 2 Mol. SO_2 auf 1 Mol. Hydrochinon verschwinden müßten, ja sogar die Möglichkeit offen bliebe, daß Cu_2O_3 neben dem Angriff auf Hydrochinon noch schweflige Säure oxydiere; es sollten dann mehr als 2 Mol. SO_2 auf 1 Mol. Hydrochinon verbraucht werden, während doch dieses Verhältnis nur als oberer Grenzwert bei reichlichem Sulfitgehalt der Lösung beobachtet wurde. Reagiert dagegen gemäß Formulierung I schon Kupferoxyd zunächst mit Hydrochinon, so ist um so mehr anzunehmen, daß auch Kupfersuperoxyd durch Hydrochinon reduziert werden wird und nur bei erheblich gesteigerter Sulfitkonzentration die Reaktion I 5. völlig von I 4. verdrängt wird.

Die gewöhnlichen Entwicklerlösungen enthalten 5 Teile kristallwasserhaltiges Sulfit auf 1 Teil Hydrochinon bzw. 2 Mol. auf 1 Mol., da ja das Sulfit durchschnittlich nur 90%ig ist. Mit dem Übergang in die farblose Hydrochinonmonosulfosäure ist das Sulfit verbraucht, die Lösung hat stark alkalische Reaktion angenommen und muß sich bei weiterer Sauerstoffzufuhr schnell bräunen, gemäß dem bekannten Verhalten alkalischer Hydrochinonsulfosäurelösungen. Da im weiteren Verlaufe der Oxydation, wie bereits Storch und Kauffmann (l. c.) festgestellt haben, Hydrochinondisulfosäure entsteht und deren Bildung, wie meine Versuche zeigen, der der Monosulfosäure analog verläuft, müssen bis zu dieser zweiten Oxydationsstufe 4 Mol. Sulfit auf 1 Mol. Hydrochinon verbraucht werden.

Die von A. und L. Lumière beobachtete schützende Wirkung des Hydrochinons auf Sulfit läßt nach in dem Maße, als die Alkalität der Lösung zunimmt. Das allmähliche Anschwellen der Reaktion beobachtet man gleichfalls in der zweiten Phase, nur daß die Reaktion wesentlich langsamer einsetzt, offenbar weil das Gleichgewicht zwischen

der Komplexverbindung der Sulfosäure und des Kupfers mit den Komponenten günstiger für jene liegt als beim Hydrochinon selbst. Noch besser geschützt werden Sulfitlösungen vor Oxydation durch Luftsauerstoff durch Hydrochinondisulfosäure. Zum Teil ist diese Wirkung auf die weitergehende Bindung des Kupfers zurückzuführen. Daneben spricht der Umstand mit, daß die frisch bereitete, gegen Phenolphthaleïn alkalisch reagierende Lösung von Sulfit und Disulfonat mit der Zeit ihre alkalische Reaktion auch bei Abschluß durch Kalilauge und damit ein die Oxydation förderndes Moment einbüßt.

Würde nur die Haltbarmachung von Sulfitlösungen gewünscht sein, so dürfte Hydrochinondisulfosäure alle bisher geprüften Substanzen an Wirksamkeit selbst bei Zusatz sehr geringer Mengen weit übertreffen.

Über den weiteren Verlauf der Oxydation läßt sich zurzeit nur sagen: Mit dem Verschwinden der Disulfosäure nimmt das Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung, nicht aber oder doch erst nach längerer Zeit der Jodverbrauch der organischen Substanz ab. Trotzdem die Kupferoxydulausscheidung stark nachgelassen hat, läßt sich fernerhin aus dem bei der Kupferfallung erhaltenen Filtrat das seinerzeit erwähnte [13]) gelbe Oxydationsprodukt in gleicher Menge isolieren wie bei der Prüfung der frisch angesetzten Lösung. Auch bei der gemeinsamen Oxydation von Sulfit und Hydrochinondisulfosäure tritt noch Sulfit an Kohlenstoff; denn die Zunahme der Sulfatkonzentration ist anfangs geringer, als dem gleichzeitig verschwundenen Sulfit entspricht. Dann aber tritt der umgekehrte Fall ein, nämlich daß sich mehr Sulfat bildet, als nach dem Sulfitverbrauch zu erwarten wäre. Es müssen sich also an die Hydrochinondisulfosäure zwei weitere Oxydationsstufen anreihen: Eine unter Aufnahme, eine weitere unter Abgabe von Schwefel oder der Sulfogruppe. Für die photographische Entwicklung kommen diese Oxydationsstufen nicht mehr in Betracht, da Hydrochinondisulfosäure nicht mehr als Entwickler Verwendung finden kann.

Nach einem Vorversuche beschleunigte Durchleiten von Luft die Reaktion nicht in wünschenswerter Weise. Die Lösungen wurden daher in einem Schrank in halbgefüllten Erlenmeyerkolben aus Schottschem Glase zur Oxydation hingestellt. Die Kolben wurden mit einem durchbohrten Kork verschlossen, in dessen Bohrung ein Glasrohr (ca. 6 mm im Lichten, 10—15 cm Länge) steckte, das mit einem längeren, festgedrehten Wattepfropfen verschlossen war. Für einige Reihen trat an die Stelle des Glasrohres eine mit einigen ccm

10 prozentiger Kalilauge beschickte Glaswaschflasche nach Müncke. Konzentrationsveränderungen durch Eindunsten dürften das Reaktionsbild kaum stören; der Gewichtsverlust von 125 ccm betrug z. B. in 10 Tagen nur 12 mg. Abgesehen von einer Versuchsreihe lediglich mit Hydrochinon und einer anderen mit Hydrochinon und Dinatriumphosphat wurden Lösungen von Hydrochinon bzw. mono- bzw. -disulfosaurem Kalium und Natriumsulfit event. unter Zusatz von Natriumkarbonat der Einwirkung des Luftsauerstoffs ausgesetzt.

Analytisches. Zu bestimmen waren demnach Schwefelsäure, schweflige Säure, Hydrochinon, seine Mono- und Disulfosäure.

Für die Bestimmung der schwefligen Säure ließ ich nach B. Finkeners Vorschlag[14]) die zu prüfende Lösung in überschüssige verdünnte Jodlösung einfließen. Für dieses Verfahren sprechen sich auch F. Raschig[15]) und A. Classen[16]) aus. Bei einem eigenen Vergleichsversuche verbrauchten 10 ccm Sulfitlösung, die mit 100 ccm frisch ausgekochtem und unter Kohlensäure abgekühltem Wasser verdünnt waren 27,75 bzw. 27,81 ccm $n/10$ Jodlösung, während bei der Rücktitration (Einfließenlassen in 100 ccm Wasser und 30 ccm $n/10$ Jodlösung unter Umschwenken) 2,38 bzw. 2,34 ccm $n/10$ Thiosulfat verbraucht, also 27,62 bzw. 27,66 ccm $n/10$ Jodlösung gemessen wurden. In zwei Versuchsreihen wurde die schweflige Säure unmittelbar durch Destillation im Kohlensäurestrome, Auffangen in Jodlösung und Fällen als Bariumsulfat bestimmt.

Hydrochinon ließ sich durch $^3/_4$ stündige Extraktion der mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösung im Partheilschen[17]) Apparat und Trocknen im V. Meyerschen, mit Wasser beschickten Trockenschrank bestimmen, bis die Gewichtsabnahme in etwa einer Stunde nicht 0,3 mg überschritt[18]) oder auch durch Oxydation mit Fehlingscher Lösung in der bei Traubenzucker üblichen Weise; nur wurde die Lösung zu dem kalten Oxydationsgemisch gegeben und bei bedeckter Schale schnell angeheizt.

Für die Bestimmung des Hydrochinons hat E. Orlow[19]) Titration mit Jod bei Gegenwart von Borax vorgeschlagen, um den umgekehrten Prozeß, Abscheidung von Jod aus Jodwasserstoff durch Chinon auszuschließen. Ein Molekül Hydrochinon braucht dann 1,996 Atome Jod. Bei der Rücktitration des Hydrochinons analog der Sulfitbestimmung nach Finkener würde Borax an sich beträchtliche Mengen Jod verbrauchen.

Zu 100 ccm Wasser, die event. Boraxlösung enthielten, wurde

$n/10$ Jodlösung gegeben (20 ccm) und nach der unten angegebenen Zeit mit Thiosulfat zurückgemessen.

Tabelle 1.

Nr.	ccm Boraxlösung (58 g in 1 l)	Zeit in Minuten	ccm $n/10$ Thiosulfat
1	0	0	20,04
2	7	0	17,8
3	7	28	17,5
4	15	16	17,35

Wurde dagegen die Boraxlösung (ca. 1 : 13) vor dem Auffüllen mit Methylrot von E. Rupp und R. Loose[20]) und dann mit Essigsäure versetzt, bis sie eine schwach rötlich schimmernde Mißfarbe[21]) angenommen, darauf zu etwa 0,3 n. aufgefüllt und dem Reaktionsgemisch zugesetzt, so stimmte das Resultat mit dem in vorstehender Tabelle unter Nr. 1 verzeichneten überein (20,00 statt 20,04 ccm). Auf 1 Atom Natrium kam in der Borax-Essigsäuremischung etwa 1 Mol. Essigsäure. Die Verwendung dieses Gemisches statt Natriumacetat wurde beibehalten, da, wie schon Storch (l. c.) gefunden, die Hydrochinon-Sulfitlösungen stark alkalische Reaktion annehmen und das vorgeschlagene Gemisch sich in gleicher Weise eignet, die Konzentration von OH- und H-Ionen auf ein geringes Maß herabzusetzen.

Bei Gegenwart von Borax-Essigsäuremischung läßt sich auch Hydrochinon durch Jodüberschuß und Zurückmessen mit Thiosulfat titrieren, also nach dem abgeänderten Orlowschen Verfahren; es wurden 98,5 bis 99,5 % gefunden. Auch Gegenwart von Sulfit stört die Reaktion nicht, sofern ein mäßiger Jodüberschuß angewandt wird. Die Reaktion ist sofort oder doch in höchstens 5 Minuten beendet. Erst Verlängerung der Reaktionsdauer um Stunden verursacht einen beachtenswerten, wenn auch geringen Mehrverbrauch an Jod. Für die Versuche diente Hydrochinon von C. A. F. Kahlbaum, das fein zerrieben und einige Stunden bei 100° getrocknet wurde.

Zu 15 ccm Boraxessigsäurelösung wurde 85 ccm Wasser, darauf die Jodlösung und endlich unter Umschwenken die Hydrochinon- bzw. Sulfit-Hydrochinonlösung von bekanntem Gehalt gegeben und nach der in nachstehender Tabelle notierten Zeit wurde mit Thiosulfat zurückgemessen.

Tabelle 2.

Hydrochinon in g	Natrium-sulfit, wasser-haltig in g	ccm $n/10$ Jodlösung	ccm $n/10$ Thiosulfat	Zeit in Minuten	Gefunden % Hydrochinon
0,0975	0	19,77	2,20	9	99,1
0,0975	0	19,77	2,22	8	99,0
0,0585	0	14,83	4,01	1320	101,7
0,02925	0,1973	29,66	8,74	7	98,9
0,02925	0,1973	24,72	3,79	10 1/2	99,1
0,02925	0,1973	24,72	3,83	0	98,3
0,0827	0	19,89	4,97	0	99,2
0,0827	0	19,89	5,01	6	98,9
0,0827	0	19,89	5,00	10	99,0
0,0827	0	24,87	9,91	9	99,5
0,0827	0	15,92	1,10	4	98,5
0,0827	0	15,92	1,05	15	98,9

Der Zusatz von Borax-Essigsäurelösung gestattet auch die Bestimmung der Hydrochinonmono- und Disulfosäure durch Jodüberschuß und Zurückmessen mit Thiosulfat; wie beim Hydrochinon kommen auf 1 Mol. seiner Sulfosäuren 2 Atome Jod.

Tabelle 3.

Nr.	Hydrochinon-sulfosaures K. (wasserfrei) in g	ccm $n/10$ Jodlösung	ccm $n/10$ Thiosulfat	Zeit in Minuten	Gefunden %	Beimischungen
1	0,1671	15,07	0,81	1	97,2	
2	0,1671	15,07	0,79	6	97,4	
3	0,1671	15,07	0,66	22	98,3	
4	0,1671	25,12	11,06	1 1/2	95,9	
5	0,1671	25,12	10,96	10	96,6	
6	0,1671	25,12	10,89	26	97,1	
7	0,1671	15,07	0,85	23	97	1 g KJ
8	0,1644	19,97	6,20	1	95,5	
9	0,1644	19,97	6,23	10	95,3	
10	0,1644	19,97	6,00	30	96,9	
11	0,1644	19,97	6,52	10	93,4	2 g KJ
12	0,1644	19,97	6,35	30	94,6	2 g KJ
13	0,1725	24,94	10,45	1	95,8	
14	0,1725	24,94	10,38	7 1/2	96,2	
15	0,1725	24,94	10,41	21	96,0	
16	0,1725	19,95	5,52	1	95,4	
17	0,1725	19,95	5,43	9	96,0	
18	0,1725	19,95	5,30	23	96,8	
19	0,1725	14,99	5,22	8 1/2	96,5	
20	0,2427	23,52	2,78	10	97,4	
21	0,2444	23,55	2,54	10	98,0	
22	0,2444	23,55	2,42	10	98,6	30 ccm Borax-Essigsäurelösung
23	0,1494	14,22	1,20	5	99,3	
24	0,1494	14,22	1,14	12	99,8	
25	0,1494	23,70	10,88	5	97,8	
26	0,1494	23,70	10,77	12	98,6	

Das hydrochinonmonosulfosaure Kalium wurde in der l. c. beschriebenen Weise dargestellt.

I. 0,3008 g hydrochinonsulfosaures Kalium: 0,1146 g K_2SO_4
0,3307 g „ „ 0,3331 g $BaSO_4$

II. 0,3189 g Sulfonat (aus neuer Darstellung herrührend und durch fraktionierte Kristallisation gereinigt): 0,3210 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_6H_5SO_5K$ 17,11 % K 14,04 % S
Gef. 17,08 % K 13,84 % II 13,82 % S.

Zu den Versuchen 20 bis 26 hat das mit II bezeichnete durch fraktionierte Kristallisation gereinigte hydrochinonsulfosaure Kalium gedient.

Die Reaktion: Hydrochinonsulfosäure + Jod = Chinonsulfosäure + Jodwasserstoff geht auch bei fast neutral gehaltener Lösung nicht so weit wie die entsprechende Umsetzung des Hydrochinons selbst mit Jod und wird von einer mäßigen Steigerung der H-Ionenkonzentration anscheinend ungünstiger beeinflußt bzw. fördert die Reaktion eine weitergehende Vermehrung des Zusatzes von Borax-Essigsäurelösung (Vers. 22). Die Reaktionsdauer übt auf die Erreichung des Gleichgewichts keinen oder doch einen verschwindenden Einfluß aus; denn die Zunahme des Jodverbrauches mit der Zeit ist vornehmlich auf eine Nebenreaktion zurückzuführen: Wirkung des Jods auf Chinonsulfosäure, wie der nachstehende Versuch lehrt.

0,1879 g hydrochinonsulfosaures Kalium (entsprechend 16,48 ccm Zehntelnormal Jodlösung) wurden in 40 ccm Wasser gelöst, mit 15 ccm Borax-Essigsäurelösung und 19,97 ccm $n/10$ Jodlosung versetzt. Nach 2 Tagen war freies Jod nicht mehr nachzuweisen. 5 ccm frisch zugesetzte $n/10$ Jodlösung wurde mit 4 ccm $n/10$ Thiosulfat zurückgemessen. Bei andauernder Einwirkung überschüssigen Jods auf Chinonsulfosäure war also eine Substanz entstanden, die in schneller Reaktion neue Jodmengen verbrauchte. Bei der Bestimmung der Hydrochinonsulfosäure durch Jod darf nach diesem Versuch die Einwirkung des Jods nicht übermäßig ausgedehnt werden.

Am stärksten beeinträchtigt wird die Titration durch erhebliche Mengen von Jodionen bzw. von Jodkalium, wie sie bei gleichzeitiger Bestimmung von schwefliger Säure entstehen (Vers. 7. 11. 12); ich habe daher die Einwirkungsdauer auf 10—15 Minuten ausgedehnt. Bei den nachstehenden Versuchen wurden im Höchstfalle 30 ccm $n/10$ Jodlösung, entsprechend 1 g Jodkalium, angewandt und nur bis zu 5 ccm $n/10$ Jodlösung fielen auf Hydrochinon oder seine Sulfo-

säuren; der durch Jodkalium verursachte Fehler dürfte nach Vers. 7 demnach 0,15 ccm *n*/10 nicht überschreiten. Auf die störende Wirkung der Jodionen ist wohl auch der Umstand zurückzuführen, daß ein größerer Überschuß der Jodjodkaliumlösung den Umsatz eher einschränkt als vervollständigt (Vers. 1—3 und 4—6 bzw. 23—26).

Titration der Hydrochinondisulfosäure. Die Titration der Hydrochinondisulfosäure gibt die gleichen Ausbeuten wie die der Monosulfosäure, unterscheidet sich aber von der Bestimmung der letzteren durch Reaktionsträgheit (Vers. 5), stärkere Wirkung eines Jodkaliumzusatzes (Vers. 6) und mehr ausgeprägten günstigen Einfluß längerer Einwirkungsdauer der Jodlösung bei Gegenwart von Jodkalium (Vers. 7). Die Versuchsanordnung war wieder die gleiche.

Tabelle 4.

Nr.	Hydrochinondisulfosaures K (wasserfrei) in g	ccm *n*/10 Jodlösung	ccm *n*/10 Thiosulfat	Versuchsdauer in Min.	Gefunden Disulfos. %	Etwaige Zusätze
1	0,1638	19,83	10,53	5	98,2	
2	0,1638	19,83	10,46	15	99,0	
3	0,2457	19,83	5,88	10	98,2	
4	0,2457	19,83	5,73	20	98,3	
5	0,2055	19,95	8,90	0	93,0	
6	0,2055	19,95	8,87	5	93,3	1 g KJ
7	0,2055	19,95	8,29	15	98,2	1 g KJ

Auch aus Hydrochinondisulfosäure erzeugt bei längerer Einwirkung überschüssige Jodlösung eine Substanz, die in schnell verlaufender Reaktion frisch zugesetzte Jodlösung verbraucht. In einer Mischung aus 0,2055 g hydrochinondisulfosaurem Kalium (entsprechend 11,88 ccm *n*/10 Jod), gelöst in 15 ccm Wasser, 15 ccm Borax-Essigsäurelösung, 85 ccm Wasser und 19,95 ccm *n*/10 Jodlösung ließ sich nach 18 Stunden kein freies Jod nachweisen: 5 ccm frisch zugesetzte *n*/10 Jodlösung wurden nach 15 Minuten mit 2,74 ccm *n*/10 Thiosulfat zurückgemessen.

Zur Darstellung des hydrochinondisulfosauren Kaliums wurde das Reaktionsgemisch von Hydrochinon und rauchender Schwefelsäure mit Wasser verdünnt, die Schwefelsäure durch vorsichtigen Zusatz von Bariumkarbonat entfernt, das eingeengte Filtrat (es ist nach ziemlich weitgehendem Eindampfen nochmals von Bariumsulfat abzufiltrieren) mit Kaliumacetat bis zur Neutralität gegen Kongorot versetzt und das Disulfonat aus Wasser, das schwach mit Essigsäure angesäuert war, unter Zusatz von sehr wenig Zinkstaub um-

kristallisiert. Das Disulfonat war frei von Zink. Durch Kochen mit Tierkohle hatte ich die färbenden Bestandteile nicht völlig beseitigen können.

Hydrochinondisulfosäure und Fehlingsche Lösung. Wie Hydrochinon lassen sich auch seine Sulfosäuren mit Fehlingscher Lösung bestimmen. In gleichem Verbrauch von Jod und Fehlingscher Lösung durch äquimolekulare Mengen und schnellem Reaktionsverlauf gleichen sich Hydrochinon und seine Monosulfosäure und unterscheiden sich nur dadurch, daß die reduzierende Kraft der letzteren gegenüber Fehlingscher Lösung durch gleichzeitig vorhandenes Sulfit fast auf das $1\,^1/_4$ fache, die des Hydrochinons auf das $1\,^1/_2$ fache gesteigert wird. Der Reaktionsträgheit, welche die Disulfosäure gegenüber Jod zeigt, begegnet man wieder bei ihrem Verhalten gegenüber Fehlingscher Lösung. Sie nötigt dazu mit einem beträchtlichen Überschuß an Fehlingscher Lösung zu arbeiten (die zu erwartende Kupfermenge darf nicht über 0,3 g steigen) und obendrein die Kochdauer auf 6 Minuten auszudehnen. Weitere Ausdehnung der Kochdauer empfiehlt sich nicht (Vers. 5 und 6). Trotzdem werden nur etwa 5 Äquivalente Sauerstoff durch 1 Mol. Disulfosäure verbraucht. In ihrem Verhalten gegen Sulfit reiht sich die Disulfosäure der Monosulfosäure an. Wurde durch Einführung einer Sulfogruppe in das Hydrochinon die reaktionssteigernde Wirkung des Sulfits auf die Hälfte herabgedrückt, so verschwindet sie fast mit der Einführung einer zweiten. Abgesehen von einer unbedeutenden Steigerung des Reduktionsvermögens der Disulfosäure durch Sulfit bleibt als Unterschied zwischen der Oxydation der Disulfosäure durch Fehlingsche Lösung bei Gegenwart und bei Ausschluß von Sulfit nur bestehen, daß allein im ersten Falle das gelbe l. c. erwähnte, in feinen Nadeln krystallisierende Natriumsalz auftritt. Die einzelnen Versuchsreihen sind durch Striche abgegrenzt (siehe Tabelle 5).

Zu dem kalten Gemisch von 50 ccm Fehlingscher Lösung und soviel Wasser, daß das Gesamtvolumen 100 ccm ausmachte, wurde die Disulfonatlösung gegeben; dann wurde möglichst schnell ($3\,^1/_4$—4 Minuten) bei bedeckter Schale angeheizt und nach Entfernen des Uhrglases während der angegebenen Zeit in gelindem Sieden erhalten und im übrigen wie bei der Zuckerbestimmung verfahren.

Für die Untersuchung eines Oxydationsgemisches, das neben Sulfat allein Sulfit, Hydrochinon und seine Monosulfosäure enthält, ergibt sich aus vorstehendem, daß auf je 1 Mol. der drei Ver-

Tabelle 5.

Nr.	Hydrochinondisulfosaures Kalium (wasserfrei) in g	Kupfer in g	Atome Cu auf 1 Mol. Disulfonat	Kochdauer in Min.	Sulfit (wasserhaltig) in g
1	0,2626	0,2063	4,30	2	—
2	0,2626	0,2462	5,11	6	—
3	0,2626	0,2511	5,21	6	0,75
4	0,2457	0,2040	4,52	2	0,75
5	0,2457	0,2238	4,96	6	—
6	0,2457	0,2305	5,11	10	—
7	0,0685	0,0608	4,84	2	0,5
8	0,0685	0,0633	5,04	6	0,5
9	0,0685	0,0614	4,89	6	—
10	0,1370	0,1118	4,66	2	0,6
11	0,1370	0,1319	5,24	6	0,6
12	0,2055	0,1881	4,99	6	0,75
13	0,2055	0,1879	4,98	6	—
14	0,2740	0,2592	5,15	6	0,75
15	0,3425	0,2973	4,73	6	—
16	0,3425	0,3094	4,92	6	0,75

bindungen 2 Atome Jod kommen und eine Abnahme im Jodverbrauch allein auf Rechnung des verschwundenen Sulfits zu setzen ist. Die Abnahme des Hydrochinons, festgestellt durch Extrahieren im Partheilschen Apparat, muß harmonieren mit dem geringeren Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung im Verhältnis $9 : 7\frac{1}{4}$ auf 1 Mol. Hydrochinon. Auch beim anschließenden Übergang von Monosulfosäure in Disulfosäure verändert sich nicht der Jodtiter der organischen Substanz. Mangels anderer Methoden war ich zur Unterscheidung der beiden Sulfosäuren auf die Kontrolle durch Fehlingsche Lösung angewiesen; die Kupferabscheidung mußte im Verhältnis 7,2 : 5 (die Reduktion ist, wie schon früher ausgeführt, nicht vollständig) abnehmen, sofern nicht weitere Komplikationen eintraten. Um diesen zu begegnen, bestimmte ich in einigen Fällen die schweflige Säure durch Destillation mit Phosphorsäure im Kohlensäurestrom und Isolieren als Bariumsulfat und ermittelte den Jodtiter des Destillationsrückstandes nach der Neutralisation gegen Methylrot.

Oxydationsversuche mit Hydrochinon.

Reine Hydrochinonlösungen hielten sich, von einer geringen Verfärbung abgesehen, ziemlich lange bei Luftzutritt; weder durch Extraktion noch durch Bestimmung mit Fehlingscher Lösung ließ sich eine nennenswerte Abnahme ihres Gehaltes feststellen (Tab. 6)

Aber schon die geringe, in 0,16 molekularer Dinatriumphosphatlösung bestehende Erhöhung der Hydroxylionenkonzentration gegenüber reinem Wasser beschleunigte die Oxydation stark und der mit Äther erhaltene Extrakt hat die reinweiße Farbe eingebüßt, stellt also kein reines Hydrochinon mehr vor (Tab. 7).

Tabelle 6.

30 ccm enthielten Hydrochinon in g	Gaben Kupfer in g	Nach Tagen
0,0918	0,3269	0
0,0921	0,3287	2
0,0923	0,3297	4
0,0902	0,3277	50

Tabelle 7.

25 ccm gaben Extrakt in g	Nach Tagen
0,0998	0
0,0900	2
0,0669	6
0,0598	9
0,0494	16
0,0427	20
0,0263	30
0,0163	47

In den beiden folgenden Versuchsreihen, die eine Übersicht der gemeinsamen Oxydation von Hydrochinon und Sulfit geben, kommen 3,92 (Tab. 8) und 4,49 (Tab. 9) Moleküle Sulfit auf 1 Molekül Hydrochinon. Zieht man die Bestimmungen nur soweit in Betracht, als noch ein Rest Hydrochinon nachweisbar ist, also bis zum 14. bzw. 12. Tage, so verschwinden auf 1 Mol. verbrauchtes Hydrochinon 1,79 bzw. 1,92 Mol. Sulfit (berechnet aus dem Rückgang des Jodtiters) und entsteht auf 2 Mol. verbrauchten Sulfits nach Tab. 9 genau 1 Mol. Sulfat. Das Verhältnis zwischen den verschwindenden Molekülen Sulfit und Hydrochinon nähert sich also mit Erhöhung der relativen Sulfitkonzentration der 2. Daß der Rückgang des Jodtiters, auch soweit er nicht auf dem Übergang von Sulfit in Sulfat beruht, nur oder fast nur auf Rechung des Sulfits und sein Eintreten als Sulfogruppe in das Hydrochinon zu setzen ist, ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen verschwindendem Hydrochinon

und dem geringeren Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung. Beim Zusammentreten von 1 Mol. Hydrochinon und 1 Mol. Sulfit unter Oxydation zu Monosulfosäure soll die Kupferausscheidung von 9 auf 7,25, also um 1.75 Atome Kupfer sinken. Nach den Tabellen beträgt der Rückgang 1,77 bzw. 1,64. Würde das Hydrochinon soweit abgebaut, daß es mit Jod nicht mehr reagiert, so müßte dieser Wert auf das Fünffache hinaufschnellen; ein solcher Nebenprozeß müßte sich bemerkbar machen, wenn er in irgend nennenswertem Grade sich abspielte. Zudem zeigen die mit den Sulfosäuren angestellten Versuche (Tab. 10 und 11), daß erst die Reaktionsfähigkeit mit Fehlingscher Lösung fast ganz erlischt, ehe der Jodtiter der organischen Substanz eine irgend erhebliche Einbuße erleidet. Auch gegen eine Übereinanderlagerung der Phasen 1 und 2 und Bildung von Disulfonat, solange Hydrochinon vorhanden ist, sprechen die Tabellen; andernfalls müßte der Sulfitverbrauch höher gefunden werden. Es verschwinden demnach zunächst 2 Mol. Sulfit und 1 Mol. Hydrochinon und treten auf 1 Mol. Sulfat und 1 Mol. Hydrochinonmonosulfosäure.

Tabelle 8.

Versuchsdauer (Tage)	6 ccm = $n/10$ Jodlösung	15 ccm schieden ab Kupfer in g	Jodtiter : 2	Molekularkonz. des Hydrochinons	Sauerstoffverbrauch (o/2) nach Reihe 3	Abnahme des Jodtiters : 2	Abnahme d. Hyodrochinonkonzentration
0	23,59	0,3353	0,1966	0,0399	0,3520	—	—
2	23,30	0,3282	0,1942	0,0377	0,3446	0,0024	0,0022
5	22,51	0,3213	0,1876	0,0341	0,3373	0,0066	0,0034
9	20,90	0,3116	0,1741	0,0265	0,3271	0,0135 } 0,0580	0,0076 } 0,0323
12	18,66	—	0,1555	0,0160	—	0,0186	0,0105
14	16,63	0,2807	0,1386	0,0076	0,2947	0,0169	0,0084
16	13,58	0,2647	0,1132	0	0,2779	0,0254	
17	12,07	0,2442	0,1006	0	0,2564	0,0126	
19	7,93	0,1886	0,0661	0	0,1980	0,0345	
21	6,76	0,1614	0,0563	0	0,1694	0,0098	
26	5,42	0,1244	0,0452	0	0,1307	0,0111	
35	3,77	0,0908	0,0314	0	0,0953	0,0138	
45	2,94	0,0664	0,0245	0	0,0697	0,0069	
120	0,81	0,0250	0,0067	0	0,0263	0,0187	

Für das Studium der zweiten und dritten Phase des Oxydationsvorganges setzte ich Lösungen von Hydrochinonmono- bzw. disulfonat mit Sulfit an, da ich eine Störung des Prozesses durch das in der ersten Phase entstandene freie Alkali befürchtete.

Tabelle 9.

Versuchsdauer (Tage)	6 ccm = n/10 Jodlösung	15 ccm schieden ab Kupfer in g	Jodtiter : 2	Molekularkonz. des Hydrochinons	Molekularkonz. des Sulfats	Sauerstoffverbrauch (o/2) nach Reihe 3	Abnahme des Jodtiters : 2	Zunahme der Sulfatkonzentration
0	28,27	0,3557	0,2356	0,0429	0,0074	0,3734	0	0
12	18,54	0,2900	0,1545	0,0007	0,0480	0,3045	0,0811	0,0406
16	9,89	0,1809	0,0824	—	0,0820	0,1899	0,0721	0,0340
48	2,95	0,0573	0,0246	—	0,1225	0,0602	0,0578	0,0405

Hydrochinonmonosulfonat und Sulfit.

Wie die Titration des bei der Destillation mit Phosphorsäure erhaltenen Rückstandes zeigt, ändert sich der Jodtiter der organischen Substanz nicht nennenswert; die Abnahme des Jodtiters der ursprünglichen Lösung ist also lediglich auf Sulfitverbrauch zurückzuführen. Die Hälfte dieses (außerdem direkt bestimmten) Sulfitverbrauches wird durch neu auftretendes Sulfat gedeckt. Das aus der Tabelle 10 sich ergebende Verhältnis ist, soweit sich noch mit dem Vorhandensein eines Restes Monosulfonat rechnen läßt (bis zum 21. Tage) 2,14. Schon während des nächsten Intervalles tritt beträchtlich mehr Sulfat auf, als der Hälfte verschwindenden Sulfits entspricht, wenn auch im ganzen mehr als 1 Mol. Sulfit auf 1 Mol. Monosulfonat maskiert ist, nämlich nach den bis zum 29. Tage erfolgten Bestimmungen 0,0796—0,0421 = 0,0375 statt 0,0279. Die andere Hälfte Sulfit ist unter Bildung der schon von Storch isolierten Disulfosäure in organische Bindung getreten. Der Gang der Kupferbestimmungen sowohl

Tabelle 10.

Versuchsdauer (Tage)	6 ccm Lösung = ccm n/10 Jodlösung	15 ccm schieden ab Kupfer in g	Jodtiter : 2	Jodtiter des Destillationsrückstandes : 2	Schwefligsäurekonzentration	Schwefelsäurekonzentration	Sauerstoffverbrauch (o/2) nach Reihe 3	Abnahme $[SO_2]$	Zunahme $[SO_3]$
0	20,53	0,1872	0,1711	—	0,1440*	0,0103	0,1965	—	—
10	18.22	0,1620	0,1518	0,0284	0,1215	0,0204	0,1701	0,0225	0,0101
16	16,18	0,1499	0,1348	0,0288	0,1052	0,0281	0,1574	0,0163	0,0077
21	14,19	0,1399	0,1183	0,0293	0,0875	0,0367	0,1469	0,0177	0,0086
29	11,19	0,1051	0,0933	0,0281	0,0644	0,0524	0,1103	0,0231	0,0157
40	7,79	0,0592	0,0649	0,0222	0,0462	0,0740	0,0621	0,0182	0,0216
55	5,77	0,0445	0,0481	0,0212	0,0374	0,0906	0,0467	0,0088	0,0166
55	—	—	—	0,0207	0,0366	—	—	—	—
58	5,71	—	0,0476	—	—	—	—	—	—

wie die alsbald auftretende Gelbfärbung der Lösung lehrt, daß diese zweite Phase des Prozesses sich nicht so rein abspielt wie der erste Teil und von einem dritten Vorgange wenn auch in geringem Grade überlagert wird.

Die Konzentration des Monosulfonats betrug 0,0279; aus dieser und dem Jodtiter ist die erste Schwefligsäurekonzentration(*) berechnet. Die Kochdauer mit Fehlingscher Lösung wurde in dem Maße als die Oxydation fortschritt, verlängert.

Hydrochinondisulfonat und Sulfit.

Die gemeinsame Oxydation von Disulfonat und Sulfit gibt, was die Tabellen 8 bis 10 erwarten lassen: Zunächst eine weitere beträchtliche Steigerung der sulfitkonservierenden Kraft des Hydrochinons durch Einführung der zweiten Sulfogruppe, und zwar ist die Abnahme der Sulfitkonzentration fast konstant. Das langsame Fortschreiten der Oxydation nötigte mich, zu einem abgemessenen Quantum der verbliebenen Lösung eine bestimmte Menge Normalsodalösung zuzusetzen, um den Vorgang nicht übermäßig in die Länge zu ziehen. Endlich zeigt sich auch hier, daß Disulfonat noch Sulfit zu binden vermag, dann aber wieder Schwefelsäure sich abspaltet.

Tabelle 11.

Versuchsdauer (Tage)	6 ccm Lösung = ccm $n/10$ Jodlösung	15 ccm schieden ab Kupfer in g	Jodtiter : 2	$[SO_3]$	$[SO_2]$	Jodtiter des Destillationsrückstandes : 2	Abnahme $[SO_2]$	Zunahme $[SO_3]$
0	17,62	0,1749	0,1468	0,0239	[0,1091]	—		
20	16,32	0,1730	0,1360	0,0302	—	—		
34	15,71	0,1668	0,1309	0,0344	—	—		
43	15,17	—	0,1264	—	—	—		
52	14,54	0,1649	0,1212	0,0419	—	—		
73	13,30	0,1627	0,1108	0,0522	0,0762	0,0351	[0,0320]	0,0283
Auf 106 ccm Lösung wurden 20 ccm Normalsodalösung zugesetzt und die Werte auf das Ursprungsvolumen umgerechnet.								
92	8,79	0,1172	0,0733	0,0800	0,0352	0,0352	0,0410	0,0278
125	4,34	0,0562*	0,0362	0,1159	0,0122	0,0347	0,0230	0,0359
126	—	—	—	0,1186	—	—	—	—

Die angewandte Disulfonatkonzentration betrug 0,0381. Aus der bei der letzten Kupferbestimmung (*) abgesaugten Lösung ließen sich 0,1073 g des erwähnten gelben Natriumsalzes = 54 % des ursprünglich angewandten Disulfonates isolieren; 0,2724 g Disulfonat gaben 0,1286 g = 47 % der gleichen Substanz; durch das sehr herabgesetzte Reduktionsvermögen war die Bildungsmöglichkeit dieser Substanz nicht beeinträchtigt.

Literatur und Anmerkungen.

1) Handbuch der Photographie. 4. Aufl. 275. 1890.

2) Berichte der österreich. Ges. z. Förderung der chem. Industrie. 1893.

3) Berichte der Deutschen Chem. Ges. **40.** 4550. 1907.

4) Eders Jahrb. d. Phot. 499. 1906. — Bull. soc. chim. [3] **33.** 444.

5) Zeitschr. f. phys. Chem. **26.** 493. 1898.

6) Eders Jahrbuch. **45.** 1906.

7) Zeitschr. f. phys. Chem. **45.** 641. 1903.

8) Phot. Rundschau. **3.** 50. 1912.

9) Zeitschr. f. anorg. Chem. **59.** 161. 1908.

10) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. **30.** 1671. 1897.

11) In Anbetracht der interessanten von R. Luther und A. Leubner (Journ. f. prakt. Chem. [2] **85.** 233) in Aussicht gestellten Untersuchung nehme ich vom Studium der einzelnen Phasen dieses Vorganges (I, 3 bz. II, 4) Abstand.

12) S. Moser, Zeitschr. f. anorg. Chem. **54.** 121. 1907.

13) Zeitschr. f. anal. Chem. **50.** 154. 1911.

14) VI. Aufl. von Roscoës quant. Anal. 1871.

15) Zeitschr. f. angew. Chemie. **I.** 577. 1904.

16) Theorie und Praxis d. Maßanalyse. 519. 1911.

17) Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. **34.** 3611. 1901.

18) Zeitschr. f. anal. Chem. **50.** 155. 1911.

19) Journ. d. Russ. Phys. Chem. Ges. **38.** 1204. 1907.

20) Berichte d. Deutschen Chem. Ges. **41.** 3905. 1908.

21) Nach M. Handa bei $[\overset{+}{H}] = 10^{-6,4}$. Berichte **42.** 3180. 1909.

(Eingegangen 10. Juli 1912.)

Wellenlängen aus dem Bogenspektrum des Eisens im internationalen System.

Fortsetzung: Von λ 5328 bis 6495.

Von

F. Goos.

Die vorliegende Arbeit ist die Fortsetzung der kürzlich von mir veröffentlichten Wellenlängen im Eisenspektrum von λ 4282 bis 5324[1]) und ist in derselben Weise ausgeführt wie diese. Nur wurde, um die Belichtungszeiten nicht zu lang werden zu lassen von λ 5371 ab die fünfte Ordnung statt der sechsten genommen. Die Belichtungszeiten betrugen bei λ 5500 7 Minuten, bei 5800 12 Min., bei 6100 17 Min., bei 6400 20 Min. auf Panchromatic A-Platten von Wratten & Wainwright.

Im gelb-roten Teil des Spektrums, in dem nur wenige und wenig gute Fe-Linien vorhanden sind, wurden zur Ergänzung Ni-Linien hinzugenommen. Das Ni-Spektrum wurde dadurch erhalten, daß auf die untere Elektrode des gewöhnlichen Eisenbogens vor der Exposition durch Hineinhalten von reinem Nickeldraht in den Flammenbogen eine Nickelkuppe aufgeschmolzen wurde, so daß also gewissermaßen eine Fe- und eine Ni-Elektrode vorhanden war. Während der Aufnahme wurde dann durch einen Stromwender während ein Drittel der Belichtungszeit Ni zum negativen Pol gemacht, die übrigen zwei Drittel der Zeit Fe, wodurch die Ni-Linien im Verhältnis zu den Fe-Linien die geeignete Stärke erhielten. Im roten Teil des Spektrums wurde wieder der gewöhnliche Eisenbogen benutzt, jedoch wurde der Stromwender beibehalten, und die Hälfte der Zeit mit negativem Pol unten, die andere Hälfte mit negativem Pol oben belichtet. Hierdurch erhalten die Spektrallinien ihrer ganzen Länge nach ein gleichmäßig scharfes, schönes Aussehen, während sonst die Linien leicht etwas keilförmig aussehen, entsprechend der größeren Intensität des Bogens in der Nähe des negativen Pols. Die Stromstärke betrug wieder etwa 7 Ampère bei 110 oder 220 Volt Spannung.

Jede Platte umfaßt ungefähr einen Bereich von 300 A.-E. mit etwa 9 Normalen zweiter Ordnung. Die gemessenen 33 Platten, von denen ich die ersten sieben aus der früheren Arbeit des An-

schlusses halber noch einmal wieder anführe, erstrecken sich über folgende Spektralbereiche.

Platte	von λ	bis λ	Platte	von λ	bis λ
31	5110	5371	48	5761	6065
32	5167	5406	49	5805	6138
33	5167	5435	50	5858	6192
34	5192	5435	51	5935	6231
35	5233	5498	52	5953	6265
36	5267	5507	53	6003	6318
37	5302	5570	54	6027	6335
38	5371	5659	55	6065	6394
39	5371	5659	56	6138	6431
40	5406	5659	57	6138	6431
41	5498	5763	58	6192	6495
42	5498	5763	59	6231	6546
43	5498	5805	60	6265	6546
44	5570	5893	61	6318	6593
45	5616	5935	62	6394	6593
46	5659	5953	63	6394	6593
47	5761	6027			

Außer den durch internationalen Beschluß festgesetzten Normalen zweiter Ordnung mußten einige weitere Linien, hauptsächlich Ni-Linien im gelb-roten Teil des Spektrums, hinzugenommen werden, die nur von einem oder zwei Beobachtern durch Interferenzmethoden gemessen waren; sie sind in der am Schlusse folgenden Wellenlängentabelle in der fünften Spalte durch * gekennzeichnet. Die Normale λ 5455,6 mußte fortgelassen werden, da eine 0,18 A. voraufgehende Fe-Linie fast mit ihr zusammenfloß und die Meßgenauigkeit stark herabsetzte. Die Darstellung der Normalen ist im allgemeinen gut, nur in dem Bereich von λ 5761 bis 5953 kommen, vor allen Dingen bei den Ni-Normalen große Abweichungen

I. N.	Kayser	Goos	Kayser – I. N.	Goos – I. N.	Element
I. A.			I. A.	I. A.	
5371,495	,490	,495	–0,005	0,000	Fe
5615,661	,667	,663	+ 6	+ 2	Fe
5658,836	,846	,835	+ 10	– 1	Fe
5760,843		,850		+ 7	Ni
5805,211	,212	,204	+ 1	– 7	Ni
5857,760	,753	,761	– 7	+ 1	Ni
5892,882	,897	,888	+ 15	+ 6	Ni
5934,683	,668	,673	– 15	– 10	Fe
5952,739	,739	,744	0	+ 5	Fe
6003,039	,029	,041	– 10	+ 2	Fe
6430,859	,848	,860	– 11	+ 1	Fe

vor, allerdings nicht so große, wie Kayser[2]) sie gefunden hat. Die vorstehende Tabelle enthält unter I. N. diejenigen Normalen, bei denen von Kayser oder mir größere Differenzen gefunden wurden.

Wie man sieht, ist die größte Abweichung bei mir 0,010 A. bei Linie λ 5935, während Kayser hier 0,015 A. Differenz findet; es hat aber den Anschein, als ob sich bei mir infolge der Ausgleichung der Normalen diese Differenz auf die beiden Linien λ 5935 und 5953 verteilt hätte, da die Differenz der Wellenlängen der beiden Linien bei Kayser und mir gleich ist. Nicht bestatigt gefunden habe ich die sehr großen Abweichungen bei Linie λ 5659, 6003 und 6430.

Wie schon die Normalen zweiter Ordnung bei den verschiedenen Beobachtern größere Unterschiede zeigen, so ist dies noch viel mehr der Fall bei den neu zu bestimmenden Normalen dritter Ordnung beim Vergleich meiner Messungen mit denen Kaysers, und zwar hauptsächlich in dem Gebiet von λ 5400 bis 6200. Die Differenzen werden hier so groß — bis zu 0,04 A. —, daß sie, obwohl sie häufig auch gruppenweise in gleichem Sinne auftreten, unmöglich durch die in der früheren Arbeit erwähnten systematischen Differenzen der Kayserschen Messungen gegen meine erklärt werden können. Vielmehr zeigt sich hier leider, daß von verschiedenen Beobachtern, trotz ähnlicher Beobachtungsweise und trotz sorgfältigsten Anschlusses an die Normallinien verschiedene Werte für die Wellenlängen gefunden werden. Ähnliches finden auch Exner und Haschek[3]) bei Bearbeitung ihres großen Wellenlängenmaterials und äußern sich eingehend darüber, wobei sie auch die Arbeiten anderer Forscher auf diesem Gebiet anführen. Die von mir gefundenen Abweichungen gegen Kayser sind in der am Schlusse folgenden Tabelle unter „$\lambda — K$" aufgeführt, in denen natürlich noch die früher erwähnten systematischen Differenzen mit enthalten sind, vorläufig aber nicht von ihnen getrennt werden können; sie werden aber im Maximum 0,01 A. kaum erreichen.

Was die innere Meßgenauigkeit anbetrifft, so ist infolge der vielen breiten, unscharfen und verwaschenen Linien im gelbroten Teil des Spektrums der mittlere Fehler der Bestimmung einer Linie im Durchschnitt aus der ganzen Reihe etwas größer, nämlich $\varepsilon = \pm 0{,}0027$ A. (167 Linien, jede durchschnittlich etwa siebenmal gemessen), gegenüber $\varepsilon = \pm 0{,}0022$ A. der früheren Arbeit.

Der Frage nach der Ursache der großen Unterschiede zwischen Kaysers und meinen Messungen, kam ich dadurch näher, daß ich

mit Hilfe eines Fabry-Perotschen Interferenz-Apparates ebenfalls die Wellenlängen einiger Linien bestimmte. Der Apparat selbst ist genügend bekannt, da Fabry und Buisson, Eversheim und Pfund ihn zur Bestimmung der Normalen zweiter Ordnung benutzt haben. Der Abstand der durchsichtig versilberten Platten betrug bei meinen Versuchen 5 mm, und da immer ohne weiteres an die Normalen zweiter Ordnung angeschlossen werden konnte, so war eine Bestimmung der Phasenverschiebung nicht nötig.

Es seien hier zunächst einige Wellenlängenmessungen angeführt, die noch in das Gebiet meiner früheren Arbeit gehören. Die in folgender Tabelle unter G_1 gegebenen Werte sind die Mittel aus den Messungen von je drei Interferenzringen auf einer Platte. Unter G stehen meine, schon veröffentlichten, mit dem Plangitter erhaltenen Werte.

G	G_1
I. A.	I. A.
4282,408	,407
94,130	,128
4315,089	,085
37,052	,052
52,741	,741
69,778	,777
75,934	,935
4422,574	,574
27,314	,315
30,623	,626
42,349	,345
59,127	,124
61,660	,657
66,555	,557
94,573	,572

Wie man sieht, stimmen die auf ganz verschiedenem Wege erhaltenen Resultate bis auf wenige Tausendstel der Angström-Einheit miteinander überein.

Bei den weiteren Versuchen mit Interferenzen in dem Gebiet von λ 5300 bis 5500, in dem größere Abweichungen zwischen Kaysers und meinen Werten vorkommen, fiel sofort in die Augen, daß viele von den kritischen Linien schlechte oder gar keine Interferenzerscheinung zeigten, und daß nur ein Teil der Linien auf diesem Wege gemessen werden konnte. Bei allen Aufnahmen, die ich bis jetzt mit dem Plangitter und mit dem Interferenzapparat gemacht habe, habe ich den Flammenbogen verhältnismäßig klein gehalten, etwa 3—4 mm lang, außerdem durch eine 2 mm hohe Blende

vor dem Spalt die glühenden Elektroden abgeschnitten, so daß nur der mittlere Teil dieses kleinen Flammenbogens zur Wirkung kam. Es lag nun nahe, zur Erzielung scharfer Interferenzen die Art des Brennens des Flammenbogens zu ändern, und es zeigte sich dabei in auffallender Weise eine große Verbesserung, wenn der Flammenbogen — bei Beibehaltung der gleichen Stromstärke — länger gemacht wurde, und von diesem langen Bogen wieder die mittlere Partie von etwa 2 mm Höhe benutzt wurde. Es geht also hieraus hervor, daß bei Veränderung der Länge des Flammenbogens die Struktur vieler Linien im Eisenspektrum sich ebenfalls ändert, daß bei kürzerem Bogen das Licht der betreffenden Linie weniger interferenzfähig ist, die Linie also breiter ist. Je nachdem nun diese Verbreiterung unsymmetrisch oder symmetrisch ist, werden wir eine Verschiebung der Linien finden oder nicht.

Ich habe nun mit dem Interferenzapparat eine kleine Zahl von Linien gemessen mit einem Flammenbogen von etwa 10 mm Länge, von dem nur der mittlere Teil benutzt wurde; die entsprechende Aufnahme mit kurzem Flammenbogen konnte nicht ausgemessen werden, da die Interferenzerscheinung zu undeutlich war oder bei einigen Linien ganz fehlte; ich hatte also zum Vergleich nur meine Plangittermessungen, bei denen der Flammenbogen etwa 3 mm lang gewesen war. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt, in der noch die Kayserschen Werte und die Werte für die internationalen Normalen zweiter Ordnung hinzugefügt sind.

Goos, Plangitter 3 mm Flammenbogen	Kayser	Goos, Interferenzen 10 mm Flammenbogen	I. N.
I. A.			
5324,195	,197	,196	,196
41,035	,027	,034	
64,851	,862	,870	
71,495	,490	,498	,495
5410,878	,902	,915	
15,170	,184	,203	
24,033	,050	,066	
34,526	,527	,529	,527
97,522	,521	,518	,522

Wie man sieht, sind die Linien 5365, 5410, 5415, 5424 bei Kayser etwas, bei 10 mm Bogenlänge stark nach rot verschoben, gegenüber den Werten für den 3 mm Flammenbogen; man könnte also vielleicht schließen, daß die Kayserschen Aufnahmen mit

einem Bogen gemacht sind, dessen Länge zwischen 3 und 10 mm liegt. Zu erwähnen ist noch, daß die internationalen Normalen zweiter Ordnung scheinbar keine Veränderlichkeit zeigen, daß man sie deshalb aber doch nicht ohne weiteres als konstant ansehen darf, da ja jedesmal diese Normalen als Anschlußlinien benutzt wurden, und eine etwaige gleichmäßige Verschiebung dieser vier Linien nicht erkennbar sein würde. Allerdings ist eine große Veränderlichkeit nicht wahrscheinlich, da bei ihnen das Aussehen der Interferenzringe sich mit der Länge des Flammenbogens kaum ändert; auch bei ganz kurzem Bogen sind noch gute Interferenzen sichtbar. Die Normalen zweiter Ordnung sind ja eben besonders feine, scharfe Linien mit guter Interferenzfähigkeit. Praktisch von großer Bedeutung ist noch, daß in diesem Teil des Spektrums die Intensität des Flammenbogens stark mit seiner Länge abnimmt. Der mittlere Teil des 10 mm Flammenbogens erfordert eine etwa 10 bis 20 mal längere Belichtungszeit als der von 3 mm Länge.

Eine weitere Bestätigung der Verschiebung der Linien lieferte mir eine Aufnahme, die ich gelegentlich eines Besuches in Bonn mit Kaysers großem Konkavgitter machen konnte. Benutzt wurde die zweite Ordnung (1 A.-E. = 1 mm) und auf derselben Platte übereinander die Gegend um λ 5600 herum aufgenommen, einmal mit kurzem Bogen von 3—4 mm Länge, dann bei gleicher Stromstärke (7 bis 8 Amp.) mit 8 bis 9 mm Flammenbogen, wobei durch eine Blende vor dem Spalt jedes Mal nur die mittlere Partie von 2 mm Höhe wirksam war. Die folgende Tabelle enthält die Resultate unter Beifügung der Kayserschen Werte, meiner Plangitter-

Goos, Plangitter 3 mm Bogenlänge	Goos, Konkavgitter, 3—4 mm Bogenlänge	Kayser	Goos, Konkavgitter, 8—9 mm Bogenlänge	I. N.
I. A.				
5554,862	,872	,878	,893	
63,614	,604	,608	,608	
65,672	,689	,685	,704	
69,633	,632	,630	,632	,633
72,854	,852	,858	,856	
76,105	,100	,102	,104	
86,770	,773	,774	,772	,772
98,270	,288	,292	,307	
5602,958	,961	,962	,964	
15,663	,659	.667	,660	,661
24,553	,559	,562	,558	
38,276	,279	,280	,272	
58,835	,837	,846	,836	,836

messungen und der internationalen Normalen zweiter Ordnung, die als Anschlußlinien benutzt wurden.

Auch hier wieder ist eine starke Veränderlichkeit mit der Art des Brennens des Flammenbogens, besonders bei den Linien 5555, 5566, 5598 sicher nachgewiesen. Ähnliche Linienverschiebungen wird man natürlich auch zu erwarten haben, wenn man außer in der Mitte des Bogens, in der Nähe der glühenden Elektroden die Strahlung untersucht, oder wenn man Stromstärke und Spannung verändert, dickere oder dünnere Eisenstäbe benutzt, usw. Über die großen Unterschiede im Aussehen der verschiedenen Teile des Flammenbogens in verschiedenen Teilen des Spektrums haben Fabry und Buisson[4]) kürzlich in einer eingehenden Arbeit berichtet, aus der man viele Anhaltspunkte für die Untersuchung dieser Frage, vielleicht der wichtigsten für die Bestimmung von Normalwellenlängen entnehmen kann.

Durch die gewonnenen Resultate scheint mir erwiesen zu sein, daß zur Festlegung eines Normalsystems von Wellenlängen eine genaue Definition der Lichtquelle unumgänglich notwendig ist. In dem Programm der Internationalen Union für Sonnenforschung[5]) ist nur bestimmt, daß der Bogen mit einer Stromstärke von 5 bis 10 Amp. brennen soll, aber das genügt nicht, jedenfalls nicht in dem Spektralbereich von λ 5000 A.-E. bis 6500. Es ist zu hoffen, daß die bis jetzt geleistete Arbeit, die Bestimmung der Normalen zweiter Ordnung durch Interferenzbeobachtung nicht umsonst gewesen ist, daß bei diesen, mit Sorgfalt ausgewählten Linien, keine große Veränderlichkeit mit der Art des Brennens des Bogens eintritt; immerhin aber muß man wohl annehmen, daß die größeren Unterschiede in den Wellenlängenbestimmungen der drei Interferenzbeobachter untereinander, und im Vergleich mit den durch Gittermessungen erhaltenen Resultaten, hierauf zurückzuführen sind, und bei den betreffenden Linien, nachdem man sich über eine genaue Definition der Lichtquelle geeinigt hat, eine Neubestimmung dieser Wellenlänge für wünschenswert halten.

Hiermit komme ich zu der Frage der Definition der Lichtquelle, und ob eine solche in einfacher Weise überhaupt möglich ist. Im gelb-roten Teil des Spektrums, dem schwierigsten für genaue Messungen würde man bei Benutzung der mittleren Partie eines langen Bogens noch verhältnismäßig scharfe Linien erhalten, aber die Helligkeit ist hier so gering, daß unverhältnismäßig lange Belichtungszeiten notwendig würden. Andererseits hat der kurze

Bogen und die Partien in der Nähe des negativen Pols den Vorteil, daß sie äußerst intensiv sind, dagegen ist wieder der Nachteil da, daß die Linien breiter, verwaschener sind, und auch für Interferenzbeobachtungen schlecht brauchbar sind. Der Vorteil der größeren Intensität scheint mir aber, in diesem photographisch inaktiven Teil des Spektrums wichtiger zu sein als die Schärfe der Linien. Andererseits wird man im Blau und Violett lieber die Umgebung des negativen Pols vermeiden, der vielen Umkehrungen wegen, die allerdings beim Messen sich sehr scharf einstellen lassen, aber oft unsymmetrisch in der Emissionslinie liegen. Soweit meine Beobachtungen ins Violett hineinreichen (bis λ 4000) sind übrigens die Wellenlängen hier ziemlich konstant, die wenigen Linien, die zweifelhaft sind, könnte man einfach ausschließen, da immer noch genügend viele andere Linien übrig bleiben, im Gegensatz zum roten Teil des Spektrums, wo die Linien teilweise recht dünn gesät sind. In vielen Fällen wird man auch, wenn man einen langen Spalt hat, wie es z. B. bei den großen Konkavgittern der Fall ist, einen langen Flammenbogen bevorzugen, um den Spalt damit gut decken zu können, denn einen kurzen Bogen müßte man mit Hilfe der Kondensorlinse stark vergrößern. Vielleicht würde man auch vorteilhaft geringere Stromstärke, etwa 2 bis 3 Amp. und dünnere Eisenstäbe von 4 bis 5 mm Durchmesser benutzen. Auch über das Vorschalten einer Mattscheibe ließe sich reden, um so alle Partien des Bogens zur Wirkung mit heranzuziehen, aber dann würden wieder bei großer Dispersion und im Rot die Belichtungszeiten viel zu lang werden. Nach alle diesem scheint mir eine einheitliche Definition der Lichtquelle sehr schwierig zu sein. Ferner ist noch zu betonen, daß in der linienarmen Gegend des Spektrums von λ 5600 bis 5900 der Nickelbogen kein geeigneter Ersatz ist. Seine Linien sind fast alle unscharf und verwaschen und zeigen Verschiebung der Linien bis zu mehreren Hundertstel der A.-E.

Vorläufig ist also wohl noch keine Aussicht vorhanden, daß die Festlegung eines Normalsystems von Wellenlängen mit einer Genauigkeit von wenigen Tausendstel der A.-E. über das ganze Spektrum hinweg, in nächster Zeit gelingen wird. Weitere Untersuchungen über die Vorgänge im Bogen werden jetzt das notwendigste sein, was auf diesem Gebiete zu tun ist.

λ	Intensität	Zahl der Platten	Mittlerer Fehler	I. N.	λ - I. N.	λ—K	Bemerkungen
I. A.			I. A.		I. A.	I. A.	
5328,040	4	7	± 0,001			0,000	
28,535	3	7	3			+ 3	
32,912	2	7	2			+ 8	
39,949	3	7	1			+ 2	
41,035	3	7	3			+ 8	Fe, Mn
53,390	1	6	4			0	
64,851	3 u	7	3			— 11	
65,404	1	6	3			0	
71,495	4	9	1	,495	0,000	+ 5	
79,588	1	5	3			+ 5	
83,353	4	8	2			— 7	
89,476	2	3	6			— 6	
93,186	2	8	2			0	
97,133	4	8	2				
5400,504	2 ur	8	3			— 6	
05,780	4	9	1	,780	0	+ 2	
10,878	3	8	2			— 24	
15,170	4 u	8	4			— 14	
24,033	4 u	8	3			— 17	
29,700	4	8	1			— 1	
34,526	3	8	1	,527	— 1	— 1	
45,024	2	6	2			— 13	
46,924	3	6	3			+ 6	
62,952	2 u	5	6			— 12	
63,253	3 u	6	3			— 19	
66,430	1	3	4			+ 6	
73,910	2	6	6			0	
76,300	1	5	2			+ 6	
76,586	2	4	2			+ 5	
97,522	3	9	1	,522	0	+ 1	
5501,473	3	8	1			+ 4	
06,784	3	8	1	,784	0	+ 1	
22,467	1	5	5				
25,558	2	6	4			— 1	
35,419	2	7	1	,418*	+ 1	— 1	
43,178	2	7	3			— 6	
43,945	2	7	5			+ 1	
54,862	3	7	2			— 16	
63,614	3	7	2			+ 6	
65,672	3	7	4			— 13	
69,633	5	8	1	,633	0	+ 3	
72,854	6	7	2			— 4	
76,105	4	7	3			+ 3	
86,770	7	7	1	,772	— 2	— 4	
98,270	3	7	3			— 22	
5602,958	4 uv	7	2			— 4	
15,663	8	8	1	,661	+ 2	— 4	
24,553	4	7	4			— 9	
33,973	2	7	3				
38,276	3	7	4			— 13	
41,445	2	7	6				
49,696	1	6	5				Ni
58,835	5 uv	8	1	,836	— 1	— 11	
62,528	4	6	1			— 9	
78,983	2	6	3				

λ	Intensität	Zahl der Platten	Mittlerer Fehler	I. N.	λ - I. N.	λ—K	Bemerkungen
5682,180	3	6	± 0,004			−0,042	Ni, bei Kayser Intensität 1 u
91,499	1	6	5				
93,618	1	6	2				
5701,543	3	6	3			− 18	
15,082	3	6	4			− 29	Ni
17,839	2	6	4			− 24	
31,759	2	6	5			− 15	
41,859	1	6	7				
48,346	1	4	4			− 35	Ni
53,136	3	6	2			− 6	
54,660	3	6	3			− 27	Ni
60,850	2	8	2	,843*	+0,007		Ni
63,010	4	8	1	,013	− 3	− 4	
75,103	2	6	4				
82,142	3	6	1			− 14	Cu, enger, Dpl. Interf. v. F. u. P. 5782,090 159, bei Kayser: Intensität 1
91,059	2	6	5			+ 15	
98,204	1	5	4				Fe, Ni
5805,204	2 u	7	3	,211*	− 7	− 8	Ni
06,722	1 u	6	6				
09,260	1	6	2				
16,342	3	6	2				
31,630	2 u	6	7				Ni
47,006	1	6	3			+ 10	Ni
56,070	1	6	4				
57,761	3	7	1	,760*	+ 1	+ 8	Ni
59,633	3 u	7	4				
62,338	4	7	4			+ 16	
83,850	3	7	6			+ 28	
92,888	4	7	2	,882*	+ 6	− 9	Ni
5905,694	2 ur	6	5			+ 33	
14,144	4 u	6	3			+ 2	
16,237	1	6	2			− 4	
30,156	4	6	3			+ 4	
34,673	3	7	3	,683*	− 10	+ 5	
52,744	2	7	2	,739*	+ 5	+ 5	
56,692	1	5	4			− 3	
75,352	2	6	5			− 2	
76,796	2	6	5			− 4	
83,703	3 uv	6	5			− 6	
84,788	3	6	2			− 7	
87,040	3	6	5			− 5	
6003,041	3	7	1	,039*	+ 2	+ 12	
07,956	1 u	5	5			+ 3	bei Kayser: Intens. 3
08,587	3	7	2			+ 7	
13,519	3	7	2			+ 3	Mn
16,674	3	7	2			+ 8	Mn
20,139	3 uv	7	3			− 28	
21,829	3	7	1			+ 8	Mn
24,051	4	7	3			+ 4	
27,057	3	8	1	,059	− 2	− 5	
42,084	1	7	1			− 8	
55,980	2	7	4			− 12	
65,492	4	8	1	,492	0	+ 3	
78,466	2	7	2			− 10	
80,570	1	3	7			− 11	
6102,177	2 u	7	3			− 5	

λ	Inten-sität	Zahl der Platten	Mittlerer Fehler	I. N.	λ - I. N.	λ—K	Bemerkungen
6103,167	1 u	7	± 0,003			−0,025	
27,919	1	6	3			− 8	
36,622	5	7	1			− 6	
37,000	1	6	4			− 12	
37,701	5	9	1	,701	0,000	− 2	
41,760	2	8	3				
47,846	1	8	5			+ 2	
51,633	1	7	4			0	
57,736	2	8	2			− 4	bei Kayser: Intens. 4
65,370	1	8	3			− 17	
73,347	2	8	2			− 3	
80,218	1	7	2			− 12	bei Kayser: Intens. 3
88,089	1	7	3				
91,569	5	9	1	,568	+ 1	+ 1	
6200,324	2	8	3			− 6	bei Kayser: Intens. 5
13,447	3	8	2			+ 9	
15,152	1	8	4			− 1	
19,294	3	8	1			+ 5	
27,266	1	8	5				
30,732	5	9	1	,734	− 2	− 2	
32,673	3	8	1			+ 4	
40,662	1	8	4			− 4	
46,351	5	8	2			+ 6	
52,566	5	8	2			− 1	
54,271	3	8	2			+ 2	
56,379	2	8	2			+ 2	
65,146	3	9	1	,145	+ 1	+ 1	
70,238	2	8	2			− 7	
80,626	2	8	4			− 5	
90,956	2 u	8	3				
97,803	3	8	2			− 1	
6301,531	5	8	1			+ 3	
02,525	3	8	1			+ 3	
15,322	2	8	1			− 1	
15,803	1	8	4			− 19	
18,028	4	9	1	,028	0	− 3	Druckfehler bei
22,697	3	8	1			− 1	Kayser (6322,698)
35,341	4	8	1	,341	0	+ 2	
36,855	5	7	2			+ 5	
44,165	2	7	1			+ 1	
55,049	3	7	2			+ 4	
58,675	2	7	2			− 18	
62,882	1	7	4				
80,753	2	7	1			− 1	
93,611	6	9	1	,612	− 1	− 1	
6400,036	8	8	2			0	
08,058	4	8	2			+ 13	
11,685	6	8	1			+ 12	bei Kayser: Intens. 4
21,366	5	8	2			+ 12	„ „ „ 3
30,860	5	8	1	,859	+ 1	+ 12	
62,743	3	6	2			+ 9	
69,237	2 u	5	3				
75,642	1	6	2				
81,885	2	6	3			− 11	
91,372	2	6	3				
94,992	7	6	1	,993	− 1	− 2	

Anmerkungen.

1) F. Goos, Diese Zeitschr. **11.** 1. 1912 und Astroph. Journ. **35.** 221. 1912.

2) H. Kayser, Diese Zeitschr. **9.** 173. 1911 und Astroph. Journ. **32.** 217. 1910.

3) Exner und Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. **1.** 27. 1911.

4) Ch. Fabry und H. Buisson, Journal de Physique Quatrième Série. **9.** 929. 1910.

5) Trans. Intern. Union for Solar Research. **1.** 238. 1906.

Hamburg, Physikalisches Staatslaboratorium,
Juli 1912.

(Eingegangen am 31. Juli 1912.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

E. Rutherford. Radiumnormalmaße und deren Verwendung bei radioaktiven Messungen. Deutsch von B. Finkelstein. 45 S. mit 3 Abbildungen im Text. Leipzig 1911, Akad. Verlagsgesellschaft.

Die von den verschiedenen Forschern benutzten Radium-Einheitsmengen weichen, wie der Verf. festgestellt hat, bis um 20 % voneinander ab. Die Schaffung und Annahme einer internationalen Radium-Einheit ist also eine dringende Notwendigkeit. Ein vom Brüsseler radiologischen Kongreß eingesetztes Komitee hat nach Mitteilung des Autors vorgeschlagen, daß nach einem von Frau Curie herzustellenden, ca. 20 mg elementares Radium enthaltenden (in Paris aufzubewahrenden) Normalmaß sekundäre Einheiten angefertigt und an Interessenten abgegeben werden sollen. Karl Schaum.

Karl Mayer. Die Farbenmischungslehre und ihre praktische Anwendung. 83 S. mit 17 Figuren im Text und 6 Tafeln. Berlin 1911, J. Springer.

Der Verf. zeigt, wie man in der Färberei eine gewünschte Nuance dadurch erreichen kann, daß man von einem Farbstoff mit verwandtem Farbenton ausgeht und die notwendigen Zusatzfarben ohne langwieriges Ausprobieren auf Grund der Farbenmischungslehre ermittelt.

Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XI. Band. 1912. Heft 10.

Messungen am Funkenspektrum des Palladiums.

Von

Peter Ernst Dhein.

Die Spektroskopie begann ihre Laufbahn im Dienste der Chemie, als Spektralanalyse. Aus der Unveränderlichkeit und Eigentümlichkeit der Spektrallinien eines Elementes hatte man den richtigen Schluß gezogen, daß man sie benutzen könne, um die qualitative chemische Zusammensetzung der Körper zu bestimmen. Die ersten Spektroskopisten verfolgten denn auch keine anderen Ziele als die der chemischen Analyse.

Nicht alle Hoffnungen jedoch, die man auf die junge Wissenschaft setzte, sind in Erfüllung gegangen. Es ist ihr, trotz der oft weit einfacheren Methode, nicht gelungen, sich bei den Chemikern allgemein durchzusetzen, und so nimmt man heute seine Zuflucht zur Spektralanalyse fast nur noch bei Untersuchungen über die Konstitution der Himmelskörper oder zum Nachweis einiger seltener Erden.

In ein neues Stadium der Entwicklung trat die Spektroskopie um die Neige des vorigen Jahrhunderts, indem sich ihr ein ganz neues Feld zu mehr selbständiger Betätigung erschloß, auf welchem ihr, wenn nicht alles trügt, größere Lorbeeren winken, als auf dem Gebiete der bloßen qualitativen Analyse. Diesen allerdings vorläufig nur theoretischen Aufschwung nahm die Spektroskopie dadurch, daß sie eine zu allgemeiner Geltung gelangte Hypothese der Chemie zum Ausgangspunkt für neue Forschungen nahm. Dies war die Atomtheorie, nach welcher man jeden Körper als aus Molekülen und Atomen zusammengesetzt annahm; diese hinwiederum sollten Schwingungen ausführen, deren Charakter durch die Dimensionen, Massen und Kräfte der Atome bedingt sei. Da nun

das Licht ebenfalls auf Schwingungen beruht, machte man den Schluß, daß die Linien des Spektrums nichts anderes seien als ein optisches Bild der Schwingungen des Molekels, seiner Teile oder deren Ladungen, ähnlich wie die Töne das akustische Bild der Schwingungen eines Körpers darstellten. Der Vergleich mit den akustischen Verhältnissen läßt sich im großen Ganzen durchführen. Nun ist es gelungen in einigen Fällen von schwingenden Körpern alle möglichen Töne in eine einzige Formel zusammenzufassen; am eklatantesten waren hierbei die Fälle, in denen die Obertöne mit dem Grundton in harmonischer Verwandtschaft standen. Diese Entdeckung von den gesetzmäßigen Beziehungen der Schwingungszahlen der Töne untereinander erregte die Vermutung, daß man bei den Spektrallinien ähnliche Gesetzmäßigkeiten auffinden könne. So wandten nun die Spektroskopisten von dem Spektrum als bloßem Mittel der chemischen Analyse ab ihr Interesse dem Bau des Spektrums selber zu, mit dem höheren Ziele, von hier aus einen Einblick in das Wesen, die Kräfte und Bewegungen der Atome zu gewinnen.

Die Vermutungen von dem Vorhandensein von Gesetzmäßigkeiten in den Linien des Spektrums bestätigten sich. Man fand sie zunächst in den sogenannten Bandenspektren, deren gesetzlicher Bau schon bei oberflächlicher Beobachtung in die Augen springt, und zum exakten Nachweis nur noch genauerer Messungen bedurfte. Hier hat sich vor allen Deslandres verdient gemacht.

Bei den Linienspektren wurden Gesetzmäßigkeiten irgendwelcher Art schon früh beobachtet. Als zu erstrebendes Ziel schwebte jedoch den Spektroskopisten stets vor, ähnlich wie bei den akustischen Schwingungen die Gesetzmäßigkeiten auf möglichst einfache Formeln zu bringen. Der erste, dem dies glückte, war Balmer. Er nahm zu seinen Berechnungen die Messungen Ångströms der vier ersten Wasserstofflinien, und durch verhältnismäßig sehr einfache Operationen fand er die Formel $\frac{m^2}{m^2-n^2}$, in welcher m und n ganze Zahlen sind. Am meisten wurde unsere Kenntnis von diesen Gesetzmäßigkeiten von Kayser und Runge erweitert, welche in langjähriger mühevoller Arbeit eine ganze Anzahl von Elementen auf die Konstruktion ihrer Spektren untersucht haben. Den beiden letzteren z. B. gelang es, die Linien der fünf Alkalien in je drei Serien zu ordnen, die sich durch je eine Gleichung von derselben Form sehr genau darstellen ließen. Bei diesen Untersuchungen, welche sich

nicht nur auf die einzelnen Spektren, sondern auch auf deren Verhältnis untereinander bezogen, ergab sich die schon früher als Vermutung ausgesprochene Tatsache, daß zwischen dem Atomgewicht und dem Bau des Spektrums Beziehungen bestehen.

Wie die Entwicklungsmöglichkeiten jeder Wissenschaft, so waren auch diejenigen der Spektroskopie durch die Tragweite ihrer Hilfsmittel bedingt. Diese waren nun im Anfang ziemlich unzulänglich. Es genügt zu erwähnen, daß es sich um die Genauigkeit der Linienmessungen handelt, und daß diese einerseits von der Feinheit der Meßinstrumente und andererseits von der genauen Bestimmung der Normalen abhängig ist. Unter diesem Gesichtspunkt sind es hauptsächlich Fraunhofer, Angström, Rowland und Michelson, deren Namen mit der Geschichte der Spektroskopie für alle Zeiten aufs innigste verknüpft sind. Young und zwanzig Jahre später Fraunhofer waren die ersten, die Wellenlängen maßen. Fraunhofer legte für die Folgezeit die D-Linie als Normale fest. Beider, Youngs sowohl als auch Fraunhofers Messungen, sind jedoch, entsprechend der Primitivität ihrer Hilfsmittel und Methoden, ziemlich unzuverlässig. Mit weit vollkommeneren Hilfsmitteln konnte Ångström arbeiten. Seine Resultate waren denn auch so glänzend, daß sie lange Zeit die Grundlage für alle spektralen Untersuchungen bildeten. Leider war der Maßstab, den Ångström benutzt hatte, falsch, was er selbst schon vermutet, und von seinem Mitarbeiter Thalén erwiesen wurde. Auf exakterer Grundlage unternahmen andere Forscher neue Ausmessungen der Normalwellenlängen. Aus allen diesen nahm Rowland das Mittel und legte D = 5896,156 als Normalwert fest. Das größte Verdienst Rowlands um die Spektroskopie wird wohl die Erfindung des Konkavgitters bleiben, beschrieben bei Kayser, Handbuch der Spektroskopie 1. Bd., S. 406. Durch dieses Gitter sah sich der Spektroskopiker nun in der Lage, Spektren von einer größeren Dispersion und Schärfe zu erzeugen. Rowland bestimmte mit einem solchen Gitter als Normalen die Linien des Eisenspektrums. Diese wurden in der Folge für die Messung der Wellenlängen allgemein als Grundlage angenommen. Im Verlaufe der Zeit brachten jedoch neue absolute Wellenlängenmessungen nach einer anderen Interferenzmethode als die beim Rowlandschen Gitter angewandte, zur Erkenntnis, daß bei den Rowlandschen Messungen ein periodischer Fehler unterlaufen war. Diese neue Methode, die noch Linien auflöste, die beim Gitter als einfach erschienen und so ge-

nauere Werte für die Wellenlängen lieferte, wurde hauptsächlich von Michelson nutzbar gemacht. Für die nähere Beschreibung des Michelsonschen Interferometers sei auf Kaysers Handbuch der Spektroskopie 1. Bd., S. 585 verwiesen. Mittels dieses Apparates bestimmte Michelson die Werte der Cadmiumlinien wie folgt:

rote Cd-Linie 1 m = 1553163,5 λ, λ = 6438,4722 A.,
grüne Cd-Linie 1 m = 1900249,7 λ, λ = 5084,8240 A.,
blaue Cd-Linie 1 m = 2083372,1 λ, λ = 4799,9107 A.

Nach anderen Interferenzmethoden wurden weitere Messungen gemacht von Benoît, Fabry, Perot und Hamy, die die Messungen von Michelson bestätigen. Seitdem sind die Cadmiumlinien an Stelle der D-Linien als Grundnormalen allgemein angenommen worden. Der letzte Kongreß der International Union for cooperation in solar research, der 1910 in Pasadena Cal. stattfand, beschloß, neue endgültige Normalen für die Zukunft festzulegen. Aus verschiedenen Messungen sollen die Mittel gezogen werden und diese dann als Normalen gelten. Der Aufgabe dieser Messungen unterzogen sich Fabry, Buisson, Eversheim und Pfund. Die Resultate sind bereits von Kayser im Astrophys. Journal 32, 1910 veröffentlicht.

Vorliegende Untersuchung, die ihre Entstehung der liebenswürdigen Anregung von Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. H. Kayser verdankt, soll die Werte der Wellenlängen von dem Funkenspektrum des Palladiums nach den neuen internationalen Normalen geben.

Ältere Messungen.

Die älteste Arbeit, die über das Palladiumspektrum vorliegt, ist von Robinson; er gibt eine ziemlich wertlose Tabelle und erwähnt, daß er im blauen und violetten Teil des Spektrums scharfe Linien beobachtet habe, daß sie dagegen im grünen unscharf seien. Miller geht einen Schritt weiter, indem er teilweise das Funkenspektrum nach einer Photographie zeichnet. Zum ersten Male werden die Linien des Funkenspektrums von Kirchhoff gemessen. Die von ihm gefundenen Linien habe ich durch Randbemerkungen in den Tabellen vermerkt. In gleicher Weise habe ich die von Huggins vermerkt, der neue Linien findet, und dem es gelingt, verschiedene Linien, die früher einfach erschienen, aufzulösen. Er



hat sie willkürlich nach den D-Linien gemessen. Sie sind aber von Watts, aus dessen Index of spectra ich die Werte entnommen habe, umgerechnet worden. Mitscherlich brachte Palladium in Glasröhren, die mit einem Wasserstoffapparat in Verbindung standen. Durch Erhitzen verflüchtigte er das Palladium und zündete am anderen Ende der Röhre das Palladium an. Er beobachtete aber keine Palladiumlinien.

Eine Zeichnung und eine Messung des Funkenspektrums gibt dann Thalén. Er mißt die Linien 6129,0; 5694,0; 5668,0; 5651,0; 5640,0; 5618,0; 5546,0; 5542,0; 5394,0; 5361,0; 5345,0; 5312,0; 5295,0; 5257,0; 5233,5; 5208,0; 5163,0; 5116,5; 5110,0; 4874,5; 4817,0; 4787,0; 4473,0; 4278,0; 4212,5; Lecoq de Boisbaudran findet, daß durch schwache Funken zwischen Palladiummetall nur ganz wenig Linien erzeugt werden; er empfiehlt daher eine Legierung mit reinem Blei. Ein Jahr später beobachtet er den Funken nach Palladiumchlorür ($PdCl_2$) und findet charakteristische Palladiumlinien, die er zeichnet und auch mißt. Die in einem Rohr mit Knallgasflamme erzeugten Metalldämpfe werden von Lockyer und Roberts untersucht. Im Blauen finden sie kontinuierliche Absorption, dagegen im Rot nicht, wo die erzeugten Linien kaum bemerkbar waren. — Wenig bedeutende Photographien des Funken- und Bogenspektrums liegen von Rand Capron vor, während Ciamician eine Zeichnung des Bandenspektrums gibt, das er bei Palladiumchlorür gefunden hat. Außerdem findet er kaum Unterschiede zwischen den Spektren von Pt, Pd und Au. In der Sonne findet Lockyer die Linien 3839,0; 3958,0 neu als zu Palladium gehörig; daneben findet er die Linien 4787,0; 4817,0 und 4874,0, die auch Thalén gemessen hat. Demarçay empfiehlt die Methode von Lécoq, den Funken nach Lösung, wobei zahlreiche Linien erzeugt werden.

Von den wiederholten Messungen Exners und Hascheks haben die neuesten die größte Bedeutung. Desgleichen sind von Wichtigkeit die Werte von Rowland, Tatnall, Kayser, Lohse, für den langwelligen Teil die von Eder und Valenta, die in den Werten des kurzwelligen Teiles mit Kayser genau übereinstimmen. Außer den oben erwähnten lagen mir bedeutendere Photographien von Hagenbach und Konen, Eder und Valenta vor. Eder und Valenta haben die letzte Linie bei ca 1873. Snyder findet Gesetzmäßigkeiten im Bogenspektrum. Humphreys beobachtet, daß bei zwölf Atmosphären Druck eine Verschiebung von 0,022 A.-E. stattfindet; eine spätere Untersuchung ergab bei 42 Atmosphären

eine zwischen 0,040 und 0,290 Å.-E. schwankende Verschiebung. Morse findet keine großen Unterschiede zwischen Bogen-Funken und Wehneltspektrum. Einzelne Linien fand Morse im Wehneltspektrum. Nach Nutting zeigt Palladium Ähnlichkeiten mit Nickel. Die Linien verbreitern sich vor der Umkehr. Purvis beobachtet, daß, wenn man die Palladiumelektroden in ein starkes Magnetfeld bringt, die Linien in Quadruplets, Triplets und Duplets zerlegt werden. Weiterhin wurden von Peterke die Linien 4213,16; 4817,66; 4875,58; 5163,97; 5295,74; 5385,47 auf Zeemaneffekt untersucht. Hartley und Ramage haben die Beobachtung gemacht, daß Palladium in der Knallgasflamme auch ein Bandenspektrum gibt.

Eigene Messungen.

Die photographischen Aufnahmen des Palladiumspektrums machte ich an einem großen Rowlandschen Konkavgitter des physikalischen Instituts der Universität Bonn. Die benutzten Platten waren 50 cm lang und 5,5 cm breit. Ich bezog sie zum Teil von der Firma Westendorp & Wehner aus Köln als gewöhnliche, orthochromatische und rotempfindliche Platten, zum Teil benutzte ich Dr. Schleußners Gelatineemulsionsplatten und orthochromatische Platten, für den roten Teil auch Platten der englischen Firma Wratten & Wainwright, welche sich für den roten Teil als besser erwiesen wie die rotempfindlichen von Westendorp & Wehner. Dagegen fand ich sowohl die gewöhnlichen als auch die orthochromatischen Platten dieser Firma vollkommen so empfindlich wie die Schleußnerplatten. Was aber die rotempfindlichen Platten betrifft, so konnte ich trotz achtstündiger Belichtung die Linien bei 6784,622 nicht erhalten. Auf Anraten des Herrn Burns von der Lick-Sternwarte machte ich eine gewöhnliche Platte nach einem von ihm freundlichst zur Verfügung gestellten Rezept rotempfindlich, und zwar sollte die Platte durch dieses Verfahren dreimal so rotempfindlich werden wie die rotempfindlichen Platten von Wratten & Wainwright. Der Erfolg war in jeder Hinsicht befriedigend. Hatte man vorher nach achtstündiger Belichtung noch keine Spur der Linie bemerken können, so erschien diese nun auf der so sensibilisierten Platte nach $3^1/_2$ stündiger Belichtung in sehr großer Intensität und Schärfe; außerdem fand ich, wenn auch sehr schwach, die Linie 6774,676, die Exner und Haschek nicht gefunden haben,

während Kayser sie im Bogen gemessen hat. Das Sensibilisationsbad war zusammengesetzt aus 125 ccm destilliertem Wasser, 90 bis 95 ccm Alkohol, 2,1 ccm Pinaverdollösung im Verhältnis 1:2000, 2,1 ccm Homocollösung im Verhältnis 1:1000, 3 ccm Dicyaninlösung im Verhältnis 1:1000, 2,7 ccm Pinacyanollösung im Verhältnis 1:1000 und 5 ccm Ammoniak. Nach der Mischung wurde die Lösung ordentlich geschüttelt. Darauf legte ich die Platte in eine passende Emailleschale, goß das Bad schnell darüber und schwenkte gelinde hin und her, damit das Bad überall gleichmäßig wirke, weil anderenfalls Flecken auf der Platte entstanden wären. Die Platte wurde nach fünf Minuten schnell aus dem Bade herausgenommen und eine Minute lang in Alkohol gewaschen. Dann wurde sie eine halbe Stunde lang durch einen Ventilator getrocknet. Alles dies mußte mit großer Vorsicht geschehen, weil jede Berührung sofort Flecken hervorrief. Die so präparierten Platten behielten eine große Empfindlichkeit für ungefähr zwei Tage. Nach längerer Zeit war die Empfindlichkeit nicht größer als die der rotempfindlichen Platten von Wratten & Wainwright. Am besten ist es, die Platten kurz vor der Aufnahme zu sensibilisieren, zumal das Bad sich unter gutem Verschluß sehr leicht längere Zeit hält. Beim Einlegen dieser Platten — was selbstverständlich, wie auch das Sensibilisieren, bei völliger Dunkelheit geschehen muß — bestimmt man die Schichtseite am besten nicht mit angefeuchteten Fingern, wie es allgemein Brauch ist, sondern an einer Ecke mit einem Messer oder sonst einem Gegenstand, weil die Platten infolge des Bades auf beiden Seiten klebrig sind. Die Platten wurden vermittels eines starken darüber gespannten Gummibandes und dreier Stahlfedern, die in der Mitte und in einiger Entfernung von den Enden angebracht waren, fest gegen die Kassette angepreßt. Letztere hat denselben Krümmungsradius wie das Gitter. Die Kassette ist mit dem Gitter durch einen rechteckigen Kasten verbunden, der in dem an die Kassette anstoßenden Teile, um deren Beweglichkeit zu wahren, aus Tuch, im übrigen aus Eisenblech hergestellt ist. Die Beweglichkeit der Kassette ermöglicht es, diese parallel zum Gitter und in gleiche Höhe mit demselben zu bringen. Dieser Kasten ist an den drei Längsseiten geschlossen. Die vierte, offene Seite wurde während der Aufnahme mit einem roten Tuch bis auf ein kleines Stück verhängt, durch welches das Licht auf das Gitter fiel. Durch das rote Tuch wurde der Einfall des falschen Lichtes bis auf ein Minimum reduziert.

Das Gitter selbst ist 14,6 cm lang und 5 cm breit, besitzt einen Krümmungsradius von 6,34 m und hat 20000 Furchen pro inch (1 inch gleich 2,54 cm). Es ruht auf einem Schlitten, an den es mit Schrauben sanft angelehnt ist. Letzteres ist wichtig, um einem Verbiegen des Gitters, das bei größerer Spannung eintritt, vorzubeugen. Der Schlitten ruht selbst mit vier Schrauben auf einer Eisenplatte. Die Schrauben gestatten eine genaue vertikale und horizontale Einstellung. Kassette sowohl wie Gitter ruhen auf massiven Pfeilern, die durch festes Mauerwerk miteinander durch einen Halbkreis verbunden sind, dessen Radius genau dem Krümmungsradius des Gitters gleich ist. Auf dem halbkreisförmigen Mauerwerk liegt gut befestigt eine schwere Eisenschiene. Auf dieser Schiene läßt sich mittels Rollen das Ende einer zweiten Schiene bewegen, die ihren Drehungspunkt genau im Zentrum des Halbkreises hat. An diesem beweglichen Ende befindet sich der Spalt, durch den Licht auf das Gitter fiel. Derselbe ruht in einem Rohr, das durch eine feine Schraube dem Gitter genähert und von ihm entfernt werden konnte. Dies war für die Schärfe der Linien von sehr großer Bedeutung; denn nur wenn die richtige Entfernung von Gitter und Spalt vorhanden war, waren die Linien scharf, sonst hatten sie Schatten nach irgendeiner Seite. Außerdem kam für die Schärfe der Linien die Breite des Spaltes, die durch eine feine Schraube mit Feder reguliert werden konnte, in Betracht. Es empfiehlt sich, den Spalt auf die nach der Theorie zulässige Weite zu bringen. Wird hierdurch die Belichtungszeit auch länger, so wird doch andererseits eine größere Feinheit und Schärfe der Linien erreicht, und somit die Genauigkeit der Messungen erhöht. Eine zweite an dem Spalt angebrachte feine Schraube gestattete, den Spalt genau parallel zu den Gitterfurchen zu stellen.

Die Justierung, das ist die Probe auf die richtige Entfernung von Spalt und Gitter, sowie die Parallelstellung von Spalt- und Gitterfurchen, geschah folgendermaßen: Ein Stück einer Platte legte ich an einer Stelle ein, wo scharfe charakteristische Linien, womöglich Umkehrlinien waren. Hierauf steckte ich durch einen an der Kassette angebrachten Schlitz einen Schieber ein, der die obere Hälfte des Plattenstückes abblendete. Jetzt wurden die einzelnen Stellen natürlich verschieden lang belichtet. Darauf zog ich den Schieber heraus und belichtete für ganz kurze Zeit die ganze Platte. Waren die Linien scharf und bildeten die kurz belichteten der oberen Hälfte ganz genau die Fortsetzung der länger belichteten

unteren Hälfte, oder kamen sie bei Umkehrlinien ganz genau aus der Mitte heraus, so war die Justierung gut. Widrigenfalls mußten so lange Versuchsaufnahmen gemacht werden, bis die Justierung gut war. Es empfiehlt sich, die Justierungsaufnahme serienweise zu machen. Hat man mit dem bloßen Auge die Linien scharf befunden, so macht man eine Probeaufnahme. Zur weiteren Aufnahme rückt man den Spalt um einige Millimeter näher und darauf um ebensoviel nach der anderen Seite von der Ausgangsstellung von dem Gitter weg. Man macht in kürzeren Abständen zwischen diesen beiden Stellen Aufnahmen. Durch Vergleich mehrerer Platten findet man leicht die richtige Justierung. Die erste Bedingung bei den Aufnahmen ist natürlich, daß Lichtquelle, Linse, Spalt und Gitter genau in derselben Richtung stehen, was bei einiger Übung sehr leicht zu erreichen ist.

Als Lichtquelle bei den Versuchsaufnahmen benutzte ich eine Eisenbogenlampe, da Eisen ja sehr scharfe und sehr zahlreiche Linien hat. Ebenfalls warf ich das Eisenspektrum auf sämtliche Aufnahmen von Palladium als Vergleichsspektrum, und zwar so, daß ich vermittels des Schiebers die obere Hälfte während der Eisenaufnahme abblendete, so daß die Linien des Palladiumspektrums durchgingen, während das Eisen nur auf der unteren Hälfte der Platte war. Die Eisenstäbe, die ich benutzte, waren 7 mm dick, weil sich diese Dicke als die geeignetste erwies. Die Pole konnten vermittels eines bequemen Handregulators gehoben und gesenkt und nach beiden Seiten hin verschoben werden. Das ausgesandte Licht wurde durch eine Quarzlinse auf den Spalt gesammelt. Um ein möglichst scharfes Bild zu erzielen, stellte ich die Linie in die Mitte zwischen Spalt und Lichtquelle, und zwar so, daß sie von beiden um ihre doppelte Brennweite entfernt war. Bei den Funkenaufnahmen benutzte ich zwei durch einfache Klemmen gehaltene Porzellantuben, durch deren Mitte ich einen dicken Draht führte. Den Zwischenraum füllte ich mit Asbest und Wasserglas aus. So wurde der Leitungsdraht festgelegt und war gut isoliert. Das obere Ende des Drahtes brachte ich nun zwischen zwei Messingplatten, die durch Schrauben fest aneinander gepreßt werden konnten. Zwischen diese beiden Platten klemmte ich dann das Palladium als Elektroden. Das Palladium bezog ich in möglichster Reinheit von Heraeus in Hanau a. M. Zunächst stellte ich mir die Elektroden her, indem ich Palladiumblech spiralenförmig aufwickelte; doch merkte ich bald, daß auf diese Weise das Palladium sehr stark ver-

braucht wurde, daß ferner der Funke fortwährend hin und her sprang und infolgedessen nicht immer auf dem Spalt blieb. Ich ließ mir nun Palladiumdraht von 2 mm Dicke und 2 cm Länge schicken, dessen Enden ich als Elektroden gebrauchte. Ich stellte sie in einer Entfernung von 5—7 mm senkrecht übereinander und erhielt jetzt eine feste Richtung des Funkens. Jetzt war auch die Abnutzung weit geringer als vorher. Den Strom für den Funken lieferte eine Wechselstrommaschine. Ich entnahm dieser Maschine ungefähr 160 Volt. Durch einen starken Resonanzinduktor der A. E. G., der mit einer Batterie von 6 Leydener Flaschen in Verbindung stand, wurde die Spannung auf 30000 Volt erhöht. Die Stromstärke von 7—8 Ampère erwies sich bei meinen Aufnahmen als die entsprechendste. Bei 12—13 Ampère wurde das Palladium zu schnell verbraucht, und darum benutzte ich zumeist 8 Ampère. Das durch die Elektrizität erzeugte Ozon, sowie die Dämpfe des Bogens saugte ein Ventilator, der von einem kleinen Motor getrieben wurde und der außerhalb an der Dunkelkammer angebracht war, ab. Dazu war folgende Einrichtung getroffen:

Die Lichtquelle befand sich in einem quadratischen Eisenblechkasten. Dieser hatte an der Vorderseite ein rundes Loch, das durch einen Pappdeckelschieber vergrößert und verkleinert werden konnte, und durch welches das Licht auf die Linse fiel. Nach hinten war er offen, wodurch ein bequemes Hineinstellen der Lampe ermöglicht wurde. Während der Aufnahmen wurde die offene Seite mit einem lichtdichten Tuch verhangen, um das Einfallen des sonst von der Wand reflektierten Lampenlichtes auf das Gitter zu verhindern. Über der offenen Oberseite saß ein Trichter, der durch ein Rohr mit dem Ventilator in Verbindung stand. Das Rohr ruhte beweg-ich auf einer festen Schiene und konnte so nach Bedarf gerichtet werden. Diese. Vorrichtung war von großem Vorteil und ist überhaupt zu empfehlen; abgesehen von gesundheitlichen Rücksichten, was besonders beim Arbeiten mit giftigen Substanzen ins Gewicht fällt, brannte die Bogenlampe gleichmäßiger und länger als ohne Absaugen der Dämpfe; außerdem wird der Niederschlag dieser Dämpfe, was leicht zu Beschädigungen des Gitters führen kann, vermieden.

Da ich gute Justierungen hatte, machte ich zu gleicher Zeit auch an den Stellen, wo ich die Funkenaufnahmen gemacht hatte, Bogenaufnahmen, deren Resultate ich demnächst in der Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

zu veröffentlichen gedenke. Hier sei kurz das Verfahren erwähnt. Auf den positiven Pol einer Homogenkohle, die ich etwas ausgehöhlt hatte, um ein Herunterrollen des Palladiums zu verhüten, legte ich mit einer Pinzette $^1/_4 - ^1/_2$ qmm Palladiumblech. Dieses mußte alle 20—30 Minuten erneuert werden, welchen Zeitpunkt man sehr gut an der grünlich gefärbten Flamme und an dem Aufhören des Zischens, was von dem Palladium ausging, merken konnte. Aber es kamen sehr viele Kohlenlinien mit auf die Platte. Um diesem Übelstande abzuhelfen, machte ich Aufnahmen mit Kohlen in verschiedener Dicke und fand, daß sich solche mit 6 mm Dicke am besten eigneten. Nahm ich dickere Kohlen, so erhielt ich viele Kohlenlinien, während die dünneren zu schnell verbrannten. Außerdem fand ich, daß bei großen Bogen die Kohlenlinien nur oben und unten auf der Platte, also an den Polen, auftraten, während die Palladiumlinien durchgingen. Für die Stellen, wo die Cyanbanden auftraten, suchte ich dadurch Abhilfe zu schaffen, daß ich während der Aufnahme vor der Lichtquelle aus einer Bombe Kohlensäure ausströmen ließ, welche das Auftreten der Cyanbanden verhindern oder doch wenigstens schwächen sollte. Doch dieser Versuch schlug fehl.

Ich ging nun dazu über, die Kohle durch Stäbe aus reinem Silber von 1 cm Durchmesser zu ersetzen. Hier war der Erfolg zufriedenstellend, wenn auch einige Übelstände bei den Aufnahmen nicht zu leugnen sind. Zunächst ist das Licht der Silberbogenlampe sehr unangenehm. Dann durften die Pole höchstens 1—2 mm voneinander entfernt sein, um die Lampe auch nur für ganz kurze Zeit brennend zu erhalten; ferner sprang das Licht fortwährend hin und her, so daß man die Stellung der Lampe beständig ändern mußte, um das Licht auf den Spalt zu bekommen; zudem erlosch die Lampe jeden Augenblick; die größte erreichte Brenndauer betrug 5 Minuten. Die Abnutzung war allerdings bei längeren Aufnahmen nicht bemerkbar. Ein weiterer Übelstand war, daß sich Legierungen bildeten, wodurch diese beiden Pole für die Untersuchungen anderer Stoffe unbrauchbar wurden. Am geeignetsten erschienen mir Palladiumstäbe, aber der Kostenpunkt ließ natürlich davon Abstand nehmen. Die Silberbogenlampe brannte bei 4 bis 5 Ampère und 72 Volt. Bei größerer Stromstärke war Gefahr, daß die Silberstäbe abschmolzen. Bei den Kohle-Bogenlampen benutzte ich den städtischen Strom (220 Volt) und eine Stromstärke von 7—9 Ampère.

Die Platten wurden mit Agfa-Rodinal entwickelt (auf 1 ccm Entwickler kamen 20 ccm Wasser), fixiert wurden sie mit unterschwefligsaurem Natron. Bei frisch angesetztem Entwickler genügten 4 Minuten, mit gebrauchtem entwickelte ich 5 Minuten. Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß man Entwickler, in dem die für rot präparierten Platten behandelt worden sind, niemals für gewöhnliche Platten bei rotem Licht gebrauchen darf, da der durch das Entwickeln gelöste Farbstoff die Platte rotempfindlich macht.

Die Expositionszeit für die Bogenaufnahmen schwankte zwischen 15 Minuten und 5 Stunden, für die Funkenaufnahmen zwischen 20 Minuten und 8 Stunden. An jeder Stelle machte ich für Funken wie für Bogen zwei Aufnahmen, die eine mit kurzer Belichtungszeit, um für die starken Linien eine größere Schärfe zu erzielen, die andere mit der doppelten oder dreifachen Belichtungszeit, um auch die schwachen Linien zu erhalten. Die Größe der Dispersion des Gitters war eine solche, daß ungefähr 500 A.-E. in der zweiten Ordnung auf die von mir benutzten Platten kamen. Ich mußte infolgedessen zahlreiche Aufnahmen machen, und da ich es immer so einrichtete, daß die Enden der Platten sich auf ein großes Stück deckten, habe ich die meisten Linien auf vier verschiedenen Platten, ja sogar, wo ich Aufnahmen in erster Ordnung wegen einiger Linien machen mußte, auf sechs verschiedenen. Und auf allen diesen Platten maß ich nun einige scharfe Linien und prüfte, ob vielleicht Differenzen zwischen den gemeinsamen Linien auftraten, um etwaige Verschiebungen festzustellen; ich fand jedoch keine Differenzen, die nicht in die Fehlergrenze gefallen wären. Im Durchschnitt belichtete ich die Funkenaufnahmen doppelt so lang wie die Bogenaufnahmen an derselben Stelle. Von $\lambda = 5695$ bis $\lambda = 2313$ (bzw. 4637) wurde das Spektrum in zweiter Ordnung photographiert, der Rest in erster Ordnung. Das Ultraviolett, wo es mit Rot zusammenfiel, wurde mit einer dünnen Schicht einer Kaliumbichromatlösung absorbiert. Das Absorptionsgefäß, ein parallelwandiges Glasgefäß, stand kurz vor dem Spalt. Für die Platte im roten Teil des Spektrums bei $\lambda = 6784$ verwandte ich das übergelagerte Eisenspektrum im ultravioletten Teil, was bei dem von mir benutzten Gitter statthaft war, weil die Linien erster Ordnung mit Linien zweiter Ordnung von genau der halben Wellenlänge zusammenfielen, wie die Theorie dies ja auch verlangt. Sonst benutzte ich die Normalen des Eisenspektrums und, wo es anging, die erster und zweiter Ordnung durcheinander. Letzteres war der

Fall von $\lambda = 2562$ bis $\lambda = 2313$. Dies war sehr günstig, weil dadurch die Normalen sehr nahe zu liegen kamen, was bei den zahlreichen Linien in diesem Teil des Spektrums von Wichtigkeit war. So brauchte ich nämlich immer nur ganz kurze Strecken zu messen, wodurch die Genauigkeit des Messens nicht wenig erhöht wurde. Als Normalen benutzte ich von $\lambda = 5609$ bis $\lambda = 4282$ die internationalen, unterhalb $\lambda = 4282$ die von Buisson und Fabry angegebenen Werte. Von $\lambda = 2373$ ab mußte ich extrapolieren. Das geschah folgendermaßen: Ich nahm die beiden letzten Normalen, ging über die letzte hinaus und bestimmte eine möglichst scharfe Palladiumlinie als neue Normale; dann benutzte ich die letzte Normale und die als Normale bestimmte Palladiumlinie, über die hinaus ich dann weiter eine andere Palladiumlinie wieder als Normale festsetzte; so setzte ich dieses fort, indem ich immer in kurzen Abständen scharfe Palladiumlinien als neue Ausgangslinien festsetzte. Diese so bestimmten Linien maß ich nun nach folgender Methode: Ich nahm die beiden letzten Normalen und ging darüber hinaus. Dann bestimmte ich die Linien, indem ich die ganze Strecke durchmaß. Hierbei war es zunächst von der größten Wichtigkeit, daß die Platte genau parallel der Schraubenachse der Teilmaschine zu liegen kam, was ich dadurch erreichte, daß ich die Platte an der Kante eines exakt gearbeiteten Eisenstabes vorbeigleiten ließ. Dann brachte ich bei diesen Linien die Korrektion der Dispersionskurve des Gitters, die nach Goos bei Linien, die weiter von der Mitte der Platte entfernt liegen, nötig ist, sowie die Korrekturkurve der Schraube der Teilmaschine, die gerade bei einer Nachprüfung der Maschine aufgestellt worden war. Auf diese Weise ließ ich auch die Palladiumlinien von anderen messen und aus zwölf einzelnen zu verschiedenen Zeiten, an verschiedenen Stellen der Teilmaschine, auf verschiedene Methoden gemessenen und von verschiedenen Beobachtern bestimmten Werten nahm ich dann das Mittel. Die Linien zeigten gute Übereinstimmungen, nur bei den Linien mit den kürzesten Wellenlängen traten größere Differenzen auf.

Es ist selbstverständlich, daß die extrapolierten Linien keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit haben können, und wenn ich die Messungen auf Tausendstel Angström-Einheiten angebe, so geschieht das nur, weil ich bei meinen Messungen gute Übereinstimmungen bis zu Tausendstel-Einheiten gefunden habe. Diejenigen Linien, die ich nur auf Zehntel oder Hundertstel Angström-Einheiten angegeben habe, waren so verschwommene unscharfe

Wische, daß eine genauere Angabe unmöglich war. Die oben erwähnten Korrekturen brachte ich nur bei der oben angegebenen Messung an. Bei Messungen über kurze Strecken war der durch die Korrektur erzielte Unterschied so gering, daß er innerhalb der Fehlergrenze zu liegen kam. Das Messen geschah bei diffusem Sonnenlicht und zum Teil bei dem Lichte einer elektrischen Glühlampe, das durch Seidenpapier gedämpft wurde. Letzteres Verfahren war entschieden vorzuziehen und war besonders zur Bestimmung schwacher Linien geeignet. Ausgeführt wurden die Messungen mit der von Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. I, angegebenen und von Wolz, Bonn, konstruierten Teilmaschine des physikalischen Instituts. Die Schraubenganghöhe dieser Maschine beträgt 0,33 mm und gestattet noch ein Ablesen dieser Größe bis auf $^{1}/_{1000}$. Die scharfen Linien stellte ich mit einem zehnmal vergrößernden Mikroskop genau auf das Fadenkreuz ein, während ich bei breiten Linien das Fadenkreuz möglichst auf das Maximum der Schwärzung einstellte. Bei Umkehrlinien stellte ich auf die Mitte der hellen Partie ein, wenn diese nicht zu breit war; bei einigen, die breit waren, habe ich die Kanten der Umkehrung gemessen und daraus das Mittel genommen. Breite Linien, die nicht umgekehrt waren, aber Geister hatten, habe ich durch diese, solche, die keine hatten, an den Spitzen gemessen. Sonst habe ich durchschnittlich die Linien in der Mitte der Platte gemessen. Viele Linien habe ich sowohl durch Umkehr, als auch durch Geister bestimmt; beide Messungen stimmten fast immer auf Tausendstel überein; höchstens war eine Differenz von einem Tausendstel vorhanden. Jede Messung bestand aus vier Einstellungen, wobei zweimal vorwärts und zweimal rückwärts verschoben wurde. Vor dem zweiten Vorwärtsdrehen wurde der Schraubenkopf um eine halbe Umdrehung weiter bewegt und das Fadenkreuz wieder genau eingestellt. Hierdurch wurde der periodische Fehler der Schraube und durch das Vor- und Rückwärtsdrehen ihr toter Gang eliminiert. Für einzelne Linien genügte ein zweimaliges Messen; viele Linien bedurften jedoch mehrerer genauerer Kontrollmessungen, und so bin ich bis zu zwölf Kontrollmessungen gekommen. Hierbei ist zu beachten, daß die Messungen stets unabhängig voneinander, zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Stellen der Schraube gemacht worden sind. Die vielen Messungen waren aber nur bei schwachen und unscharfen Linien, deren das Palladium viele hat, nötig. Nach Schluß des Messens habe ich nochmals den größten Teil des Spek-

trums zur Kontrolle nachgemessen; doch hierbei traten keine Differenzen auf, die nicht in die Fehlergrenze fielen.

Außer mir haben Exner und Haschek das Funkenspektrum von Palladium neuerdings nachgemessen. Fast alle von ihnen angegebenen Linien habe ich wiedergefunden, einige, die sie bei ihren früheren, nicht jedoch bei ihren neuesten Messungen verzeichnet haben, fand ich wieder und habe dies besonders bemerkt. Wo bei ihren alten und neuesten Messungen ein Unterschied vorliegt, stimmen meine Messungen nach Anbringung der Korrektur für die Rowlandschen Normalen mit den neuen überein. Die Linien von $\lambda = 2134{,}999$ bis $\lambda = 1971{,}699$ sind bis jetzt noch nicht gemessen. Sie sind jedoch von Eder und Valenta zum ersten Male beobachtet und photographiert worden; diese beiden beobachteten, wie schon oben erwähnt, die letzte Linie bei ca. 1873.

Neben den Tabellen des Funkenspektrums von Exner und Haschek, sowie einem kleinen Teil des kurzwelligen Spektrums von Lohse, habe ich des Vergleiches wegen und der Vollständigkeit halber auch die Tabellen des Bogenspektrums von Eder und Valenta, die nur den langwelligen Teil gemessen haben, sonst aber, wie schon oben erwähnt, genau mit Kayser übereinstimmen, Kayser, Rowland und Tatnall, die nur die stärksten Linien angeben, Exner und Haschek und endlich Morse, der neue Linien im Wehneltspektrum beobachtet, herangezogen.

Bei den Tabellen von Exner und Haschek bedeuten die Bezeichnungen: + = unscharf, d = doppelt, u = umgekehrt, br = breit, r = verwaschen nach Rot, v = verwaschen nach Violett. In den übrigen Tabellen haben die Abkürzungen folgende Bedeutungen: u = unscharf, U = sehr unscharf, R = reversed = umgekehrt, r = nach Rot verbreitet, v = nach Violett verbreitet, W = die Linie ist nur als ein breiter Wisch zu sehen.

Die Intensitätsangaben sind nach der von Prof. H. Kayser vorgeschlagenen Methode gemacht, daß die Zahl 0 für die schwächsten, 10 für die stärksten Linien gilt. Da die Intensitäten der Linien von der Belichtungsdauer und der Empfindlichkeit der Platten abhängen, und außerdem die Angaben rein subjektiv sind, so können sie selbstverständlich keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben. Bei meinen Angaben bedeutet a = anpunktiert.

Als Verunreinigungen fand ich: Al, Ba, C, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Pt, Rh, Si, Ti.

Eder und Valenta Bogen		Kayser Bogen		Exner und Haschek Bogen		Exner und Haschek Funke		Morse Wehnelt		Dhein Funke		Bemerkungen
7016,82	2											
6833,64	2											
6784,83	10			6784,80	20	6784,80	1+			6784,622	6	4)
74,84	6			74,81	3	—				74,676	1+	
6687,01	2			—		—				—		
63,10	2			—		—				—		
23,52	2			—		—				—		
6508,70	4			6508,72	1	—				—		
6188,29	3			6188,25	1	—				—		4)
76,38	3			76,41	1	—				—		
71,17	3			71,20	1	—				—		
30,83	4			30,80	2	—				—		1) 2) 3) 4)
5760,11	3	5760,122	1	5760,15	1	—				—		
39,88	5	39,881	4	39,89	2	—				—		2)
		37,842	3	37,84	1	—				—		
		36,826	5	36,81	4	—		5736,5	5	—		1) 2) 4)
		00,978	0	—		—		—		—		
		5695,293	9	5695,30	15	5695,30	1+	5694,0	15	5695,108	0a	1) 3) 4) 5)
		90,333	4	90,30	3	—		—		—		
		87,670	2	87,77	1	—		—		—		
		80,993	0	—		—		—		—		
		74,432	2	74,55	1	—		—		—		
		70,263	10	70,28	20	70,26	1	68,5	30	70,045	0a	
		68,605	2	68,70	1	—		—		—		1) 2) 3) 4) 5)
		64,578	1	—		—		—		—		
		—		59,09	1	—		—		—		
		55,628	5u	55,65	3	—		—		—		2) 3) 4)
		42,898	5	42,90	3	—		40,0	1	—		1) 2) 3) 4)
		—		—		—		29,0	2	—		
		21,520	2	21,54	1	—		—		—		2) 3) 4) 5)
		19,667	9	19,63	5	19,65	1+	—		19,443	0a	
		08,229	5u	08,26	3	—		06,5	4	5608,268	1	2)
		—		03,23	1	—		—		—		2) 4)
		01,867	3	01,88	3	—		—		—		
		—		—		—		5589,5	3	—		
		5562,902	2u	5562,93	1	—		—		—		2)
		48,514	2u	48,55	1	—		—		—		
		47,219	9	47,28	10	5547,27	1	—		—		1) 2) 3) 4) 5)
		42,997	10	43,04	20	43,03	1	5542,0	50	—		1) 2) 3) 5)
		29,657	6u	29,64	4	—		—		—		
		—		—		—		24,0	1	—		
		5497,056	4	5497,07	2	—		5495,0	1	—		4)
		—		65,73	2	—		62,5	1	—		
		35,379	3	35,33	2	—		31,5	1	—		2) 4)
		27,425	1	27,88	1	—		—		—		
		—		06,80	1	—		—		—		
		5395,471	8r	5395,47	20	5395,48	1+	5394,0	6	5395,265	0a	1) 2) 3) 4) 5) Vielleicht nur eine umgekehrte Linie
		94,958	4v	95,00	1	—		—		—		
		85,668	0	—		—		—		—		
		77,833	1u	—		—		—		—		
		63,474	1	63,45	1	—		—		—		
		62,864	4r	62,84	3	—		61,5	2	—		1) 2) 3) 4) 5)
		46,980	0	—		—		—		—		
		45,278	4	45,31	2	—		5342,0	1	—		1) 2) 3) 4) 5)
		12,752	4	12,79	3	—		09,0	1	—		1) 2) 3) 4) 5)
		5295,744	10	5295,83	30	5295,81	2	5294,0	20	5295,616	1	1) 2) 3) 4) 5)
		94,267	2	94,36	2	—		—		—		

Kayser Bogen		Rowland u. Tatnall Bogen		Exner und Haschek Bogen		Exner und Haschek Funke		Morse Wehnelt		Dhein Funke		Bemerkungen
5256,321	3			5256,37	2	—		5256,0	1	—		1) 2) 3) 4)
34,922	7			34,99	5	—		34,0	3	—		1) 2) 3) 4) 5)
—				—		—		15,0	1	—		
09,044	4			09,05	2	—		09,0	1	—		1) 2) 3) 4) 5)
5163,970	10			5163,99	20	5164,03	1	5163,0	15	5163,781	0	1) 2) 3) 4) 5)
61,491	1			61,53	1	—		—		—		
27,849	2			27,89	1	—		—		—		
17,158	7			17,18	5	—		—		—		
14,530	2			14,57	1	—		—		—		2) 3) 4) 5)
10,940	6			10,99	4	—		10,5	5d	—		1) 2) 3) 4) 5)
01,704	1			—		—		—		—		
5063,549	4			5063,55	2	—		5062,0	1	—		1) 2) 4) 5)
4972,081	3			4972,08	2	—		4970,5	2	—		1) 2) 4) 5)
30,145	1			30,17	1	—		—		—		
24,373	0			24,35	1	—		—		—		
—				20,03	3	—		20,5	2	—		
19,008	3			—		—		—		—		4) 5)
4875,577	7			4875,59	15	4875,60	2	4875,0	10	4875,419	1	1) 2) 3) 4) 5)
36,654	0			36,61	2	—		—		—		
22,347	0			22.46	1	—		—		—		
—				19,34	1	—		—		—		
17,662	9			17,69	15r	17,70	2	17,0	20	17,565	1	1) 2) 3) 4) 5)
17,260	ou			17,20	2	—		—		—		
4791,061	0			4791,07	1	—		—		—		
88,327	8			88,36	15	4788,38	3+	4787,5	15	4788,235	1	1) 3) 4) 5)
76,715	1			76,74	2	—		—		—		
62,098	0			62,05	1	—		—		—		
24,204	3			24,20	3	—		22,0	2	—		
08,261	0			08,26	1	—		—		—		
4677,617	4			4677,61	4	4677,60	1+	4677,0	1	4677,465	ou	
—				—		—		51,0	1	—		
32,770	2			32,81	2	—		31,0	1	—		
4590,191	3u			4590,21	2	4556,13	1+	4590,5	1	—		
53,096	2			53,14	3r	—		—		—		
41,314	5u			41,29	5	41,32	1+	41,0	2	4541,199	ou	
16,406	5u			16,37	5	16,34	1+	16,5	2	16,280	ou	
4497,813	2			4497,81	2	—		—		—		
89,641	4u			89,63	5	4489,60	1+	4489,5	2	4489,559	1	
73,771	7	4473,761	10	73,76	15	73,74	5	73,5	40	73,664	2	4) 5)
69,307	0	—		—		—		—		—		
58,785	2	—		—		—		—		—		
43,191	3	—		43,21	3	43,2	1+	43,0	1	—		
21,217	1u	—		21,20	2	—		21,5	1	—		
06,759	5	—		06,72	4	06,75	4	07,0	2	06,671	2	
4388,776	2	—		4388,79	3	4388,8	1	—		4388.649	1	
86,614	1	—		86,65	2	—		4385,0	2	—		
79,8	oU	—		79,75	1	—		—		—		
60,4	oU	—		60,40	1	—		—		—		
58,773	ou	—		58,75	1	—		—		—		
51,1	2U	—		51,17	2v	—		—		—		
44,8	4U	—		44,82	3v	—		43,5	2	—		
28,125	ou	—		28,20	1u	—		—		—		
—		—		23,20	1v	—		25,0	1	—		
21,8	oU	—		—		—		—		—		
—		—		15,12	3v	—		—		—		
—		—		4282,05	1	—		02,5	1	—		
—		—		—		—		—		—		

Kayser		Rowland u. Tatnall		Exner und Haschek				Morse		Lohse		Dhein		Bemerkungen
Bogen		Bogen		Bogen		Funke		Wehnelt		Funke		Funke		
4268,4	4U	—		4268,42	3v	—		4268,0	2			—		
—		—		51,65	1	—		—				—		
—		—		49,2	1u	—		—				—		
—		—		46,7	1u	—		—				—		
—		—		41,8	1u	—		—				—		
—		—		—		—		24,5	1			—		
13,116	6R	4213,115	15	13,11	20	4213,16	20	13,0	40			4212,977	6	4) 5)
—		—		—		4183,40	1	—				4183,263	0	
4170,005	5	4170,006	6	4170,02	5	70,02	4	4170,0	5			69,852	2	4)
—		—		—		66,50	1	—				66,335	0	
—		—		—		57,12	1	—				56,990	0	
23,761	2	—		23,79	2	23,79	1	24,0	1			4123,654	0	
01	bis	—		—		—		—				—		
4098	U	—		4099	2u	—		4099,0	2			—		
87,518	6	4087,513	10	87,52	10	4087,49	6	87,5	15			4087,368	2	5)
—		—		—		57,99	2	58,0	3			57,518	1	
—		—		—		48,4	1	45,0	1			47,826	1	
21,2	0U	—		21	1u	—		21,0	2			—		
20,3	1U	—		20,2	1u	—		—				—		
11,8	0U	—		—		—		—				—		
07,6	0U	—		07,6	1u	—		—				—		
—		—		—		3999,61	1	—				3999,515	0	
3992,5	1U	—		3992,4	1r	—		—				—		
—		—		—		82,40	1	—				82,176	1	
—		—		—		—		—		3968,62	1	—		
—		—		—		—		—		61,65Δn	0,1	58,660	5	5)
58,777	5R	3958,772	25	58,79	20	58,80	10	3958,5	25	58,79	7	58,315	3	
—		—		—		—		—		33,78	2	—		
—		—		—		—		—		19,25 b±N	0,6	—		
—		—		—		—		—		02,27ΔN	0,1	—		
3894,335	6R	3894,334	25	3894,33	20	3894,39	20	3894,5	25	3894,37	7,5	3894,219	6	5)
—		—		—		—		—		82,98 } N	0,2	—		
—		—		—		—		—		82,28 }		—		
—		—		—		—		—		64,68ΔbN	0,1	—		
—		—		—		—		59,0	1	—		—		
—		—		—		—		—		43,26 } ΔN	0,1	—		
—		—		—		—		—		42,61 }		—		
—		—		—		—		—		39,36 ± N	0,3	—		
—		—		32,45	10	32,50	10	32,5	15	32,44	3,0	32,313	4	5)
—		—		—		27,30	1	—		27,16ΔN	0,1	27,150	1	
—		—		—		—		—		25,41Δn	0,1	—		
—		—		—		18,85	1	—		18,89Δn	0,1	18,694	1	
—		—		—		—		—		08,09ΔN	0,1	—		
—		—		—		02,69	2	—		02,69	0,2	02,543	1	
3799,332	5R	3799,335	10R	3799,31	10	3799,36	8	3799,5	20	—		3799,212	2	
—		—		—		78,98	1	—		3778,98	0,1	78,884	1	
—		—		—		—		—		53,07	0,1	—		
—		—		—		38,99	6	39,0	1	38,96	1	38,836	3	
—		—		—		35,51	1	—		—		—		
19,061	4R	19,046	15R	19,06	15	19,09	10	19,0	8	19,10	2,5	18,910	4	5) 6)
—		—		—		—		—		3697,27	0,1	—		
3690,491	6R	3690,483	25R	3690,49	20R	3690,57	15	3691,0	10	90,50	5,5	3690,369	7	5) 6)
—		—		—		86,84	1	—		—		86,256	0	
—		—		—		78,9	1	—		—		—		
—		—		—		70,27	1	—		—		70,073	0	
54,574	2	—		54,57	1	54,58	1	—		—		54,239	1	
46,116	1	—		46,14	1	—		—		—				

Kayser Bogen		Rowland u. Tatnall Bogen		Exner und Haschek Bogen		Exner und Haschek Funke		Morse Wehnelt		Lohse Funke		Dhein Funke		Bemerkungen
3634,840	10R	3634,841	65R	3634,85	200R	3634,83	50	3635,0	5	3634,85	10	3634,684	R	5) 6)
—		—		—		28,20	1	—		—		28,099	0	
—		—		—		—		—		16,31	0,1	—		
09,698	9R	09,696	65R	09,71	100R	09,70	50	10,0	10	09,69	10	09,548	R	5) 6)
—		—		—		3598,87	1	—		—		—		
3596,795	2	3596,804	3	3596,81	2	96,80	2	—		3596,77	0,2	3596,674	1	
—		—		—		—		—		96,20	0,1	—		
—		—		—		89,2	1u	—		—		89,13	W	
—		—		—		84,2	1u	—		—		84,15	W	
—		—		—		77,7	1u	—		—		77,6	W	
74,040	2	—		—		—		—		—		—		
71,305	5R	71,302	20R	71,29	20R	71,34	10	3571,5	5	71,31	2,8	71,176	R	5) 6)
66,775	2	66,781	3	66,77	3	66,79	1	—		—		66,651	0	
—		—		—		55,48	1	—		—		—		
53,242	7R	53,236	45R	53,24	50R	53,21	30	53,0	20	53,27	7,5	53,092	10	5) 6)
—		—		—		—		—		39,65	0,1	—		
28,881	2	28,878	3	28,86	2	28,86	1	—		28,14	0,1	28,704	1	
17,087	8R	17,096	50R	17,08	100R	17,11	20	17,0	20	17,13	6,0	16,963	8	5) 6)
—		—		07,48	1	08,10	4	—		08,09	0,2	07,957	4	
3489,930	4R	3489,915	20R	3489,93	15	3489,92	10	3490,0	15	3489,95	2,6	3489,785	7	5) 6)
88,293	0	—		88,31	1	—		—		—		—		
—		86,112	2	—		—		—		—		—		
81,308	7R	81,300	40R	81,31	50R	81,34	20	81,5	20	81,35	4	81,155	9	5) 6)
—		—		—		75,85	1	—		—		75,699	0	
—		—		—		68,72	3	—		—		68,546	2	
—		—		—		—		—		64,15	0,1	—		
60,888	7R	60,884	35R	60,93	50R	60,90	15	61,0	15	60,94	3,0	60,751	8	5) 6)
—		—		—		51,52	10	—		51,49	1,2	51,353	R	
—		—		—		—		46,0	8	—		—		
42,545	2	42,548	3	42,54	2	—		—		—		—		
—		—		42,13	1	—		—		—		—		
41,548	6R	41,539	25R	41,54	20R	41,62	10	41,5	8	41,62	2,8	41,403	R	5) 6)
33,582	5R	33,578	30R	33,59	20R	33,62	10	33,5	10	33,62	1,8	33,442	R	5) 6)
—		—		—		30,20	1	—		—		30,041	0	
—		—		—		24,90	1	—		—		24,721	0	
21,368	8R	21,367	50R	21,42	50R	21,41	20	21,5	8	21,40	2,7	21,227	R	5) 6)
19,818	4	19,805	5	19,83	3	19,70	1u	—		—		19,63	u	
—		—		—		14,3	1u	—		—		14,2	W	
—		—		—		11,4	1u	—		—		11,28	U	
—		—		—		—		—		—		—		
06,196	1	06,196	3	06,20	1	06,20	1	—		—		06,069	0	
04,732	10R	04,725	100R	04,73	100R	04,80	30	05,0	50	04,77	3,0	04,583	R	5) 6)
—		—		—		—		—		—		—		
—		—		—		3397,50	1	—		—		3397,454	1	
3396,926	3	—		3396,94	3	—		—		—		—		
96,081	0	—		—		—		—		—		—		
—		—		—		91,75	1u	—		—		91,598	2	
89,192	2	3389,195	3	89,20	1	—		—		—		—		
88,811	0	—		—		—		—		—		—		
83,025	4	—		—		83,0	1	3383,0	10	—		82,900	1	
80,840	5u	80,832	4	80,89	8	80,83	1	—		—		80,681	1	
—		—		—		76,4	1u	—		—		76,32	u	
73,137	6R	73,139	30R	73,00	30R	73,13	10	73,0	25	3373,15	0,2	73,018	6	5) 6)
—		—		—		72,5	1u	—				72,4	W	
—		—		—		67,5	1u	—				67,48	U	
—		—		—		54,1	1	—				54,0	W	
—		—		—		53,50	1	—				53,348	1	

Kayser Bogen		Rowland u. Tatnall Bogen		Exner und Haschek Bogen		Exner und Haschek Funke		Morse Wehnelt		Dhein Funke		Bemerkungen
3346,268	0	—		—		—		—		—		
—		—		—		3327,37	2	—		3327,230	4	
21,100	2	—		3321,15	2	—		—		—		
17,455	ou	—		—		—		—		—		
13,093	2	—		13,10	2	—		—		—		
11,136	2	—		11,15	2	11,2	1	—		11,13	u	
10,215	1	—		—		—		—		—		
02,253	6R	3302,256	30R	02,28	30R	02,31	10	3302,5	40	02,147	R	5) 6)
00,325	0	—		00,00	1	—		—		—		
3299,875	1u	—		—		—		—		—		
87,378	5	3287,377	7	3287,38	10	3287,39	3	3287,5	5	3287,248	R	
86,337	1	—		86,38	1	—		—		—		
84,080	ou	—		—		—		—		—		
—		—		—		—		79,0	8	—		
72,925	2	—		—		72,70	3	—		72,572	3	
—		—		—		67,50	6	67,5	8	67,406	4	5)
58,907	6R	58,900	25R	59,01	30	58,91	8	59,0	10	58,803	R	5)
51,754	5R	51,760	20R	51,89	30	51,79	6	51,5	25	51,657	R	5)
—		—		48,13	1	—		—		—		
—		—		—		43,26	5	—		43,131	2	
42,824		42,828	60R	42,83	100R	42,91	10	43,0	20	42,716	R	5)
19,088		19,097	5	19,08	3	19,10	1			18,995	4	
13,018	0	—		—		—				—		
—		—		—		10,56	2			10,446	1	
—		—		04,14	1	—				—		
—		—		—		3179,55	1			3179,426	0	
—		—		—		78,90	1			78,788	0	
—		—		—		70,39	3			70,278	2	
3168,022	1u	—		—		—				—		
—		—		—		62,99	1			62,892	0	
—		—		—		62,08	5			61,959	3	
—		—		—		55,72	4			55,645	3	
48,532	0	—		—		—				—		
47,730	0	—				—				—		
46,075	1	—		—		—				—		
42,932	6	3142,927	5	3142,97	10	42,93	4			42,844	3	
39,804	2	—		—		—				—		
39,531	0	—		39,54	1	—				—		
38,417	0	—		—		—				—		
—		—		—		32,62	3			32,533	3	
22,917	0	—		22,91	1?	—				—		
14,157	5R	14,152	20R	14,19	30	14,17	8			14,075	4	
—		—		—		11,65	1			11,557	0	5)
09,276	2	—		09,25	2	09,28	2			09,201	1	
07,435	0	—		—		—				05,349	1	
—		—		—		05,45	1			—		
03,909	0	—		—		—				—		
03,176	0	—		—		—				—		
3089,756	0	—		—		—				—		
88,636	0	—		—		—				—		
78,356	0	—		—		—				3075,182	0	
75,274	4	—		3075,28	3	3075,27	1			—		
73,924	0	—		—		—				69,74	W	
—		—		—		69,3	1 + br			—		
68,564	0	—		—		—				—		
67,243	0	—		—		—				—		
66,210	1	—		66,20	2	—				—		

Kayser Bogen		Rowland u. Tatnall Bogen		Exner und Haschek Bogen		Exner und Haschek Funke		Dhein Funke		Bemerkungen
3065,425	4R	3065,408	9R	3065,41	20	3065,43	4	3065,326	R	
63,537	o	—		—		—		—		
62,430	o	—		—		—		—		
62,3	ou	—		—		—		—		
—		—		—		—		—		
—		—		—		59,55	4	59,458	2	5)
—		—		—		55,4	1+br	—		
—		—		—		52,26	4	52,173	2	
49,502	o	—		—		50,18	3	50,100	2	
46,614	2	—		46,61	1	—		—		
—		—		—		—		—		
41,102	o	—		—		41,78	2	41,664	2	
39,748	o	—		—		—		—		
39,128	o	—		—		—		—		
38,830	o	—		—		—		—		
36,220	1	—		—		—		—		
32,324	1	—		32,30	1	32,32	6	32,229	5	5)
29,600	o	—		—		—		—		
28,894	1	—		28,86	2	—		—		
28,031	4R	—		28,05	20	28,03	6	27,942	3	5)
—		—		25,99	2?	—		—		
25,094	o	—		—		—		—		
22,744	o	—		—		—		—		
21,859	3	—		21,87	3	—		—		
20,835	2	—		20,79	3	—		—		
—		—		—		—		—		
—		—		—		19,75	2	19,624	1	
15,052	o	—		—		18,59	2	18,496	1	
14,733	1	—		—		—		—		
10,980	1	—		—		—		—		
09,903	3	—		09,88	3	09,95	2	09,797	1	
—		—		07,37	1	—		—		
—		—		03,10	1?	—		—		
02,775	4R	02,765	6	02,74	10	02,76	3	02,666	R	5)
—				—		2999,67	6	2999,585	R	
—				—		98,08		—		
2996,660	o			—		—		—		
95,400	o			—		—		—		
—				2980,78	1	80,75	10	80,682	R	
75,953	o			—		—		—		
68,356	o			—		—		—		
62,443	o			—		—		—		
56,811	o			—		56,60	2	56,548	2	
—				—		54,49	3	54,424	2	
51,134	o			—		—		—		
50,920	1			—		—		—		
—				—		49,26	3(Mn)	49,075	2	
38,552	o			—		—		—		
36,901	2			—		37,00	1	—	1	
36,570	o			—		—		—		
—				—		35,12	2+	35,129	2	
32,4	oR			—		—		—		
—				31,59	2	31,57	1+	31,44	U	
—				—		—		29,823	3	
—				—		27,36	2	27,323	2	
—				—		25,52	2+	25,473	2	
22,615	7R			22,63	10	22,60	3	22,518	2	

Kayser		Exner und Haschek				Dhein		Bemerkungen
Bogen		Bogen		Funke		Funke		
—		—		2920,7	1+br	2920,6	W	
—		—		11,3	1+br	11,2	W	
—		—		00,4	1+	00,37	U	
—		—		2893,20	3	2893,110	2	
—		—		89,68	1	89,579	1	
—		—		80,7	1+	80,67	1	
—		—		78,12	3	78,107	1	
2875,875	2	2875,85	1	—		—		
—		—		71,48	3+	71,445	3	
—		—		70,5	1+br?	—		
—		—		59,40	2	59,337	3	
—		—		57,81	4	57,754	3	
54,694	2	54,68	2	54,70	20	54,627	10	5)
—		—		53,75	2+	53,220	1	
—		—		50,95	1+br	50,902	1	
49,912	2	49,90	2	—		—		
—		—		46,85	2	46,803	1	
46,4	2U	—		—		—		
—		—		41,13	5	41,057	2	
—		—		40,00	4	39,907	3	
39,5	2Ur	39,5	1u	—		—		
—		—		37,75	2+	37,699	2	
37,2	2U	—		—		—		
35,385	0	—		—		—		
35,133	0	—		—		—		
—		—		—		—		
—		—		29,3	1+br	29,2	W	
—		—		26,6	1+br	26,5	W	
—		24,51	1	—		—		
—		—		23,2	2+	23,18	W	
—		—		22,02	2+	21,943	2	
—		—		14,09	3	14,020	2	
—		—		11,70	1	11,585	1	
—		—		08,5	1+	08,48	1	
07,8	8Ur	07,8	1	07,70	3+	07,558	2	
06,561	1	06,55	1	—		—		
—		—		02,57	3	02,508	2	
02,009	3	—		—		—		
—		—		01,65	2	01,571	2	
—		—		00,75	2+	00,753	2	
—		—		2796,72	1	2796,636	0	
—		—		94,95	1	94,859	0	
—		—		[94,34	1?]	—		
—		—		88,02	10+	87,962	5	
—		—		81,9	1+	81,85	U	
—		—		79,79	2	79,782	1	
—		—		76,95	20+	76,882	R	
—		—		[74,92	1?]	74,779	3	
—		—		71,98	1	71,871	1	
2763,199	8R	2763,19	15R	63,17	6	63,091	4	5)
—		—		[55,03	1?]	54,930	2	
51,972	2	—		—		—		
—		—		51,4	1+	—		
42,532	2	42,48	2	42,67	4	42,615	2	
—		—		39,60	4 (Fe)	39,550	2	
—		—		36,8	1+	—		
34,095	0	34,04	2?	—		—		

Kayser		Exner und Haschek				Dhein		Bemerkungen
Bogen		Bogen		Funke		Funke		
—		—		2731,90	4	2731,827	2	
—		—		27,92	4	27,894	2	
—		—		27,02	2+	26,988	1	
—		—		[19,11	1?]	—		
—		—		[17,66	1?]	—		
—		—		16,27	1	16,275	1	
—		—		14,99	6	14,917	3	
—		—		14,40	5	14,347	3	
—		—		09,25	2+	09,215	1	
—		—		[06,00	1?]	05,905	1	
—		—		03,47	1+	03,384	1	
—		—		[02,48	2?]	—		
—		—		01,79	1 Mn?	—		
—		—		2698,63	5	2698,559	2	
—		—		96,5	2+br	96,460	0	
—		—		94,0	2+br	93,94	U	
—		—		88,63	5	88,567	3	
—		—		87,75	5	87,675	3	
2686,373	2	2686,38	2	86,40	1	86,284	1	
—		—		84,87	3	84,785	2	
—		—		79,69	3	79,580	3	
—		79,18	1	79,20	2+	79,176	1	
—		—		77,96	2	77,856	2	
—		—		77,15	2+	77,102	1	
76,050	2	76,06	2?	76,06	1Au?	76,015	0	
—		—		72,7	1+	72,67	u	
—		—		70,05	1	69,996	0	
63,249	2	—		—		—		
—		—		61,25	3	61,152	3	
—		—		60,4	1+br	—		
—		—		[59,58	1?]	59,458	0	
58,819	2	58,84	2	58,85	15	58,737	R	5)
—		—		57,68	6	57,570	3	
—		—		56,15	1+	56,049	1	
55,1	4 Ur	55,2	2 u	—		—		
53,7	2 U	—		—		—		
—		—		51,3	1+	—		
—		—		[51,0	1?]	—		
—		—		49,58	4	49,473	2	
—		—		[47,00	1?]	—		
—		—		42,30	3	42,172	2	
41,149	0	—		—		—		
—		—		40,28	2	40,163	2	
—		—		37,18	3	37,085	2	
—		36,01	2	36,02	10	35,945	5	5)
—		—		33,31	1	33,218	1	
—		—		32,55	1+	32,462	1	
31,692	0	—		—		—		
—		—		30,40	3+	30,302	1	
—		—		29,10	1+	29,574	1	
—		—		28,34	10	28,247	R	
—		—		24,85	1+	24,732	0	
—		—		20,65	1+	20,556	0	
14,270	1	—		—		—		
—		—		13,51	4	13,434	2	
—		—		09,94	2	09,864	1	
09,716	0	—		—		—		

Kayser		Exner und Haschek				Dhein		Bemerkungen
Bogen		Bogen		Funke		Funke		
—		—		2606,45	1+	2606,343	1	
—		—		05,77	2	05,658	0	
2605,157	4	2605,19	2	05,20	1	05,109	0	
—		02,87	1	02,85	5	02,770	3	
—		2596,09	1	2596,07	5	2595,984	4	
—		—		94,4	1+br	94,546	0	
—		93,36	1	93,33	8	93,264	5	5)
—		—		87,35	1+	87,271	0	
—		—		84,22	1	84,166	0	
—		83,95	1	83,93	4	83,895	3	5)
—		—		78,45	1+	78,405	1	
—		77,20	1	77,17	5	77,141	4	
—		—		76,48	3	76,413	2	
—		—		75,55	3	75,531	2	
—		—		72,8	1+br	72,7	W u. U	
—		—		72,17	1	72,103	0	
—		—		70,92	1	70,862	0	
—		69,65	2	69,65	8	69,582	2	5)
—		—		68,2	1+br	68,298	0a	
2565,595	0	65,60	3	65,60	10	65,527	6	
—		—		64,7	1+	64,236	0	
64,0	2 Ur	64,2	1u	—		—		
—		61,14	1	61,11	4	61,015	2	
—		—		60,39	1	60,323	1	
—		—		54,47	1+	54,445	0	
—		—		53,90	1+	53,728	0	
—		—		53,35	1+	53,128	0	
—		—		52,70	1	52,609	0	
51,971	0	51,95	2	51,93	10	51,723	8	5)
51,095	0	51,10	1	51,10	1	50,852	0	
—		50,76	1	50,73	5	50,532	3	
—		—		50,14	1	50,062	0	
—		—		49,17	1	49,078	1	
—		—		48,79	1V?	48,712	0	
48,165	0	—		—		—		
—		—		47,40	1+V?	47,334	0	
46,990	0	—		46,73	1	46,668	0	
46,283	0	—		—		—		
—		—		46,06	1	46,017	1	
—		—		45,30	1	45,245	0	
44,821	0	—		44,91	4	44,843	2	
—		—		42,2	1+	42,18	0	
39,690	0	—		—		—		
—		—		39,53	3+	39,473	3	
—		—		38,03	3	37,974	3	
—		—		37,22	2	—		
36,872	2	—		36,86	2	36,851	3	
—		—		36,13	1+	—		
—		—		35,53	1+	35,523	0a	
—		34,70	2	34,66	5	34,604	3	5)
—		—		34,3	2+br	34,254	1	
—		—		32,75	1+	32,665	1	
—		—		32,45	1+	32,372	0	
—		—		30,60	1+	30,536	0	
—		—		29,20	1+	29,154	1	
—		—		25,46	2(Fe)	25,407	2	
—		—		21,95	1+	21,872	0	

Kayser Bogen		Exner und Haschek Bogen		Exner und Haschek Funke		Dhein Funke		Bemerkungen
—		—		2521,58	1+	2521,498	0	
2521,102	0	—		21,20	1	21,113	0	
—		—		20,9	1+	20,85	u	
—		—		20,7	1+	20,66	u	
—		—		18,35	2+	18,291	1	
—		—		16,18	1	16,129	1	
—		—		15,60	1+	15,588	1	
—		—		14,56	5	14,495	4	
—		—		[13,99	1?]	13,899	1	
13,00	1 U	2513,2	1 u	—		—		
—		—		12,60	1	12,529	1	
—		—		08,30	1+	08,224	0	
05,804	2	05,84	3	05,82	15	05,742	R	5)
03,597	0	—		—		—		
—		—		03,39	1	03,265	0	
—		—		02,50	1	02,493	0	
—		—		01,05	1	01,247	0	
—		—		00,32	1+	00,036	0	
2498,873	3	2498,87	3	2498,90	15	2498,790	10	5)
—		—		98,3	1+	98,24	u	
—		—		97,92	1	97,843	0	
—		96,78	1	96,81	6	96,75	u	
—		—		89,70	5r	89,617	3	5)
89,010	4	89,00	4	89,01	15	88,922	10	5)
—		—		88,50	2	88,409	1	
—		87,24	1	87,27	1	87,173	1	
86,618	1	86,61	3	86,61	15	86,545	R	5)
—		—		85,53	1	85,443	0	
—		—		84,32	1+	84,243	0	
—		—		84,17	1+	84,061	0	
—		—		82,79	1	82,785	0	
82,05	0U	82,1	1 u	82,25	1	82,167	1	
—		—		81,9	1	81,84	u	
—		—		80,26	1(Fe?)	80,1	W	
—		—		79,20	2+	79,115	2	
—		—		77,65	1+	77,558	2	
—		—		77,11	3	77,010	2	
76,509	10R	76,50	8R	76,54	2	76,441	2	
—		—		75,10	1	—		
73,011	2	—		—		—		
—		72,60	1	72,63	6	72,507	3	5)
71,275	0	71,25	2	71,26	7	71,153	3	5)
70,091	0	70,10	2	70,14	7	70,006	3	5)
69,353	0	69,34	2	69,37	10	69,249	5	5)
—		—		68,1	1+	68,0	W	
—		—		[67,6	1?]	67,400	1	
—		—		66,03	1	—		
—		—		65,02	1	65,017	1	
—		—		64,14	1	64,003	1	
—		—		63,38	1	63,268	1	
—		—		61,95	1	61,748	1	
61,2	1 U	61	1 u	61,41	1	61,029	1	
—		—		59,93	1+	59,588	1	
—		—		58,89	1	58,474	1	
—		57,81	2	57,84	5r	57,732	3	
57,361	0	57,35	3	57,37	6	57,254	3	
—		54,87	1	54,83	5	54,753	3	

Kayser Bogen		Exner und Haschek Bogen		Exner und Haschek Funke		Dhein Funke		Bemerkungen
—		—		2453,70	1+	2453,530	0	
—		—		52,53	1+	52,426	0	
—		—		51,2	2+	51,08	2	
—		—		50,10	1+	50,031	2	
2447,998	10 R	2448,00	8 R	48,23	8 v	48,162	R	
—		46,81	1	46,80	8	46,715	R	
46,275	0	46,27	3?	46,25	10	46,181	R	
—		—		44,37	2+	44,33	u	
—		—		43,68	2+	43,614	2	
41,52	6 R	41,51	10 R	—		—		
—		—		37,97	2+	37,716	2	
—		—		36,58	3+	36,534	2	
35,408	0	35,41	2	35,40	10	35,328	7	5)
—		33,20	2	33,19	10	33,103	8	5)
—		—		32,10	1	32,139	1	
—		—		31,86	1	—		
31,051	0	31,02	2	31,02	8	30,926	4	
—		—		30,61	2	30,535	1	
—		—		30,35	1	30,248	1	
—		—		29,40	1	29,331	0	
—		28,05	1?	28,04	1 Au?	28,079	0	
26,964	0	26,96	2	26,95	10	26,863	8	
—		—		26,27	2+	26,185	1	
—		—		25,86	2	25,797	1	
—		—		[24,95	1]	24,882	0	
24,564	0	24,57	2	24,57	8	24,477	4	5)
—		—		24,24	1	—		
—		—		23,50	1	23,378	0	
—		—		22,75	1+	—		
—		—		22,15	1+	22,011	0	
21	3 U	20	2 u	—		—		
—		—		19,62	1+	19,564	0	
18,835	0	18,82	2	18,80	10	18,728	6	5)
—		—		16,75	2+	16,671	1	
—		—		15,70	2	15,618	1	
—		—		15,36	1+	15,287	1	
14,850	0	14,83	2	14,81	8	14,735	2	
—		—		13,45	3	13,398	2	
—		—		11,85	1+	11,797	0	
—		—		10,23	1+	10,207	0	
—		09,79	1	—		—		
—		—		08,79	4	08,736	1	
—		06,78	1	06,83	5	06,754	1	
—		—		06,17	1	06,053	0	
—		—		05,32	1	05,223	0	
—		—		03,36	1	03,118	0	
—		—		01,55	3+	01,526	1	
—		—		01,00	1+	01,091	0	
—		—		00,43	1	—		
—		—		2398,9	1+	2398,842	0	
—		—		91,53	1	—		
—		—		90,90	1+	90,88	0	
—		—		90,11	1	—		
—		2388,42	1	88,37	5	88,345	3	
—		—		85,18	1+	85,172	1	
—		—		83,60	1+	83,611	1	
—		—		82,62	5+	82,639	2	

Kayser Bogen		Exner und Haschek Bogen		Exner und Haschek Funke		Dhein Funke		Bemerkungen
—		—		2381,10	1	2381,026	0	
—		—		79,75	1+	79,652	0	
—		—		78,75	1+	78,712	0	
—		2378,00	1	77,98	4	77,948	2	
—		—		[77,34	1?]	77,282	0	
—		—		74,23	1+	74,191	0	
2373,701	0	—		—		—		
—		—		73,07	1	73,014	0	
—		72,24	2	72,21	10	72,182	5	
—		—		71,56	1	71,628	0	
68,044	0	68,05	2	68,00	10	67,989	5	
—		—		67,08	1	67,045	0	
—		—		66,35	1	66,327	1	
—		—		65,65	1+	65,621	1	
—		—		64,87	2+	64,695	1	
—		—		63,60	2+	63,556	1	
62,406	0	62,40	2	62,39	8	62,347	6	5)
—		—		61,55	1+	61,503	0	
—		—		61,40	1+	61,345	0	
—		—		61,22	1+	61,154	0	
—		—		60,88	1	60,788	0	
60,614	0	60,58	1	—		—		
—		—		59,30	2+d	59,303	2	
57,732	0	57,70	1	57,69	5	57,643	2	5)
—		—		57,40	1	57,369	1	
—		—		55,76	1+	55,713	1	
—		—		54,84	3	54,823	1	
—		—		54,27	2	54,237	1	
—		—		53,07	1	53,010	0	
—		—		52,81	1	52,777	0	
—		52,00	1	51,93	4	51,881	2	
51,428	0	51,48	2	51,40	8	51,360	3	5)
—		—		50,90	1+	50,83	W	
—		—		49,2	1+	48,996	0	
47,611	0	47,62	1	47,60	2	47,538	0	
—		—		47,34	2	47,293	1	
—		—		46,54	3	46,465	1	
—		—		45,03	2	44,955	1	
—		—		41,24	1	41,12	U	
—		—		40,07	1	40,173	0	
—		—		39,30	1	38,905	0	
—		—		38,0	1+	38,190	0	
—		37,84	1	37,83	3	37,775	1	
36,663	0	36,66	1	36,67	5	36,605	2	
36,522	0	36,52	1	36,51	5	36,422	2	
—		—		34,86	1	34,767	0	
—		—		34,2	1+	34,099	0	
—		—		32,6	1+	32,528	0	
—		31,54	1	31,49	5	31,414	2	
—		—		30,1	1+	29,99	U	
—		—		28,7	1+	28,6	W	
27,575	0	—		—		—		
—		—		26,3	1+	26,105	0	
—		—		25,3	1+	25,2	W	
—		—		24,25	1+	24,185	0	
—		—		23,5	1+	23,42	u	
—		—		22,67	2	22,579	1	

Kayser Bogen		Exner und Haschek Bogen		Exner und Haschek Funke		Dhein Funke		Bemerkungen
—		—		2321,99	3	2321,893	1	
—		—		19,57	1+	19,500	1	
2319,328	0	2319,35	1	—		—		
—		—		18,15	1+br	18,013	0	
16,569	0	16,56	1	—		—		
		—		15,95	3	15,883	2	
		—		14,65	1+	—		
		—		[11,05	1?]	11,930	0	
		—		09,62	1	09,995	0	
		—		08,68	4	08,589	2	
		—		07,59	4+	07,516	2	
		—		05,80	1	05,695	1	
		—		02,43	1	02,279	1	
		02,14	1	02,10	4	02,034	3	
		—		2299,65	1+	2299,563	0	
		—		99,50	2	99,401	1	
		2296,61	3	96,60	6	96,503	2	
		—		95,8	1+br	95,7	W	
		—		94,2	1+	94,195	0	
		—		93,78	2+	93,584	1	
		—		93,42	2	93,335	1	
		—		91,55	1	91,418	1	
		—		88,70	1	88,54	1	
		—		88,29	1	88,183	1	
		—		83,5	1+br	83,438	0	
		—		83,05	1+	83,029	0	
		—		82,55	1+	82,405	0	
		82,20	1	82,18	3	82,075	3	
		80,92	1	80,86	3	80,742	4	
		—		79,25	1	79,124	1	
		—		77,53	1+	77,39	u	
		—		76,15	1+	75,980	u	
		—		75,38	1	75,294	1	
		—		74,9	1+	74,770	0	
		—		74,54	2	74,42	1	
		—		73,41	2	73,281	1	5)
		—		71,85	1	71,729	1	
		—		71,27	1	—		
		—		70,30	2+	70,184	1	
		—		67,03	1	66,905	0	
		64,40	1	64,40	3	64,256	1	
		62,59	1	62,59	2	62,435	1	
		—		62,22	2	62,105	1	
		—		61,83	1+	61,724	0	
		—		60,60	1+	60,472	0	
		—		60,20	1	60,107	0	
		—		58,65	1	58,537	0	
		—		54,52	1	54,398	0	
		54,40	1	54,35	1	54,231	0	
		—		53,73	1	53,632	0	
		—		52,75	1+	52,624	0a	
		—		52,11	2	51,981	1	
		51,60	1	51,56	2	51,470	1	
		—		49,59	1	49,467	1	
		—		48,10	1	48,011	0	
		—		45,59	1	45,483	0	
		—		43,95	1	43,821	0	

Exner und Haschek				Dhein		Bemerkungen
Bogen		Funke		Funke		
—		2243,61	1	2243,524	0	
—		37,80	1	37,674	1	
—		37,00	1	36,806	1	
—		36,72	1	36,602	1	
—		35,37	1	35,250	1	
—		33,20	1	33,048	1	
2231,68	1	31,71	3+	31,55	u	
		29,32	2	29,168	2	
		23,80	2+	23,661	1	
		23,18	1	23,030	1	
		22,40	2+	22,264	1	
		18,22	3	18,106	4	
		17,56	2	17,481	3	
		17,38	2	17,283	3	
		14,11	2	14,005	3	
		12,86	1	12,772	0	
		12,21	3	12,104	2	
		07,56	2	07,435	2	
		03,55	1	03,427	1	
		02,41	3	02,307	3	
		2198,30	3	2198,198	4	
		97,47	1	97,368	1	
		96,35	1+	95,977	0	
		93,60	1+	93,463	0	
		93,40	1+	93,214	0	
		90,6	1+br	90,480	0	
		82,42	2	82,286	3	
		76,94	1	76,300	2	
		72,50	1	72,315	2	
		65,63	1	65,458	1	
		65,27	1	65,148	1	
		62,32	2	62,193	3	
		52,83	1	52,696	1	
		49,15	1	49,072	1	
		48,29	1	48,209	1	
		48,05	1	47,920	1	
		44,30	1	44,167	1	
		40,35	1	40,194	1	
		37,31	1	37,161	1	
		35,65	1	35,575	1	
		35,23	1	34,999	2	
				34,809	1	
				31,622	1	
				30,652	0	
				29,321	0	
				28,574	1	
				28,330	1	
				26,618	2	
				24,857	0	
				23,618	0	
				22,689	0	
				21,750	0	
				19,571	1	
				19,322	1	
				18,819	0	
				18,132	0	
				17,725	2	

Dhein Funke		Bemerkungen	Dhein Funke		Bemerkungen	Dhein Funke		Bemerkungen
2117,098	0		2081,096	0		2026,70	u	
16,834	0		76,767	0		26,591	0	
15,521	0		76,476	0		19,544	0	
13,028	0		74,272	0		19,270	0	
10,343	1		73,837	0		17,321	0	
09,298	1		71,985	0		17,027	0	
07,613	0		71,65	u		14,234	0	
03,609	0		64,468	0		13,825	0	
03,092	0		61,955	0		03,781	0	
02,345	0		61,561	0		03,482	0	
00,050	0		59,950	0		01,748	0	
2098,570	0		59,649	0		01,42	U	
95,705	0		54,421	0		01,110	0	
95,449	0		54,193	0		1999,865	0	
92,330	0		45,544	0		96,657	0	
91,944	0		39,011	0		96,366	0	
91,306	0		36,928	0		87,823	0	
89,666	0		36,432	0		87,556	0	
86,453	0		32,252	0		76,983	0	
81,35	u		31,956	0		71,699	0	

Bemerkungen:

1) Auch gemessen von Kirchhoff.
2) Auch gemessen von Huggins.
3) Auch gemessen von Thalén.
4) Auch gemessen von Lecoq im Funken nach Lösung.
5) Auf Zeemaneffekt untersucht.
6) Diese Linie führt Rowland im Sonnenspektrum an.

Zum Schluß bleibt mir die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Reg.-Rat Prof. Dr. H. Kayser, für gütige Anregung und Förderung bei Anfertigung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Literatur.

T. R. Robinson, On spectra of electric light, as modified by the nature of the electrodes and the media of discharge. Phil. Trans. **152.** II. 1862.

W. A. Miller, On the photographic transparency of various bodies, and on the effects of metallic and other spectra obtained by means of the electric spark. Phil. Trans. **152.** II. 1862.

G. Kirchhoff, Untersuchungen über das Sonnenspektrum und die Spektra der chemischen Elemente. II. Abhandl. Berliner Akad. 1863.

W. Huggins, On the spectra of some of the chemical elements. Phil. Trans. **154.** II. 1864.

A. Mitscherlich, Über die Spektren der Verbindungen und der einfachen Körper. Pogg. Ann. **121.** 1864.

R. Thalén, Om spectralanalys. Upsala univers. årsskrift. 1866.

R. Thalén, Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. Nova acta reg. soc. sc. Upsal. (3) **6.** 1868.

Lecoq de Boisbaudran, Remarques sur quelques particularités, observées dans des recherches d'analyse spectrale. C. R. **76.** 1873.

Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. Paris 1874.

J. N. Lockyer and W. Chandler-Roberts, On the absorption-spectra of metals volatilized by the oxyhydrogen flame. Proc. Roy. Soc. **23.** 1875.

Rand Capron, Photographed spectra. London 1877.

G. Ciamician, Über die Spectren der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen. Wien. Ber. **76.** II. 1877.

J. N. Lockyer hat 1878 der Royal Society Messungen der Bogenspektren vorgelegt, die aber nicht veröffentlicht sind. Man findet sie bei Watts, Index of spectra.

E. Demarçay, Spectres électriques. Paris 1895.

F. Exner und E. Haschek, Über die ultravioletten Funkenspektren der Elemente. Wien. Ber. **104.** IIa. 1895; **105.** IIa. 1896; **106.** IIa. 1897.

H. A. Rowland and R. R. Tatnall, The arc spectra of the elements. Astr. Journ. **3.** 1896.

W. J. Humphreys, Changes of the wave frequencies of the lines of emission .. Astrophys. Journ. **6.** 1897.

H. A. Rowland, Preliminary table of solar spectrum wave-lenghts. Chicago University Press. 1896—1898.

H. Kayser, Über die Bogenspektren der Platingruppe. Abhandlg. Berliner Akad. 1897.

H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **I.** 1900.

C. P. Snyder, The wave-number system of rhodium. Astrophys. Journ. **14.** 1901.

H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **II.** 1902.

O. Lohse, Funkenspektra einiger Metalle. Publ. Astrophys. Observ. Potsdam. **12.** 1902.

F. Exner und E. Haschek, Wellenlängentabellen für spektralanalytische Untersuchungen auf Grund der ultravioletten Funkenspektren der Elemente. Leipzig, bei Deuticke. 1902.

F. Exner und E. Haschek, Wellenlängentabellen für spektralanalytische Untersuchungen auf Grund der ultravioletten Bogenspektren der Elemente. Leipzig, bei Deuticke. 1904.

A. Hagenbach und H. Konen, Atlas der Emissionsspektra. Jena, bei Fischer. 1905.

H. W. Morse, Spectra from the Wehnelt interruptor. Astroph. Journ. **21.** 1905.

P. G. Nutting, Line structure. Astroph. Journ. **23.** 1906.

J. E. Purvis, The influence of a very strong magnetic field on the spark spectra of palladium, rhodium and ruthenium. Proc. Phil. Soc. Cambridge. **13.** VI. 1906.

W. J. Humphreys, Arc spectra under heavy pressure. Astrophys. Journ. **26.** 1907.

C. Peterke, Untersuchungen über das Zeemanphänomen im sichtbaren Spektrum von Nickel und Palladium. Diss. Halle 1909.

J. M. Eder und E. Valenta, Wellenlängenmessungen im sichtbaren Bezirk der Bogenspektra. Wiener Ber. **119**. IIa. 1910.

H. Kayser, Ch. Fabry, F. S. Ames, Secondary standards of wave-lenghts, international system, in the arc spectrum of iron. Astrophys. Journ. **32**. 1910.

J. M. Eder und E. Valenta, Atlas typischer Spektren. Wiener Akad. d. Wiss., Wien, bei Hölder. 1911.

F. Exner und E. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. Leipzig, bei Deuticke. 1911. Bogen.

F. Exner und E. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. Leipzig, bei Deuticke. 1912. Funken.

H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **VI.** Als Manuskript benutzt.

Referate.

Bücherbesprechungen.

Mme P. Curie. Die Radioaktivität. Autorisierte Übersetzung von B. Finkelstein. 583 S. mit 1 Portrait, 7 Tafeln und etwa 200 Figuren im Text. Leipzig 1911. Akademische Verlagsgesellschaft.

In anderthalb Dezennien hat sich die Radioaktivität mit einer Entwicklungsgeschwindigkeit, die wohl einzig in der Geschichte aller Wissenschaften dasteht, zu einem selbständigen, weitverzweigten und durchgearbeiteten Teilgebiet der physikochemischen Forschung herausgebildet. Ihr Einfluß auf die Mutterwissenschaften Chemie und Physik ist ein ganz ungeheurer gewesen: der Chemie brachte sie unter anderem die völlig neue Tatsache von der Umwandlungsmöglichkeit des Atoms bzw. des Elementes, der Physik wichtige Stützen für die Korpuskulartheorie und wertvolle Beiträge zur Relativitätslehre. Aber auch andere Zweige der Naturforschung sind von ihr in hohem Grade befruchtet worden, besonders Astrophysik, Meteorologie und Geologie, sowie die biologisch-medizinischen Fächer, in erster Linie Physiologie und Therapie. Zwar ist die wissenschaftliche Literatur des In- und Auslandes schon reich an guten Darstellungen der Radioaktivität; doch wird man mit ganz besonderem Interesse das vorliegende Werk studieren: enthält es doch die Vorlesungen, welche von der um die Erforschung des Radiums und der radioaktiven Erscheinungen hochverdienten Verfasserin im Laufe der letzten Jahre in der Sorbonne abgehalten wurden.

Nach gründlichen Darlegungen über das Wesen der Ionen und der Elektronen sowie über die Untersuchungs- und Meßmethoden auf dem Gebiet der Radioaktivität folgen die speziellen Ausführungen über die radioaktiven Erscheinungen selbst, über die verschiedenen radioaktiven Stoffe, ihre genetischen Beziehungen und ihr Vorkommen. Das umfangreiche mit Literaturnachweisen und wertvollen Tabellen bestens versehene Werk wird als Lehr- und Nachschlagebuch allen Gliedern des außerordentlich großen, für die Radioaktivität interessierten Forscherkreises unentbehrlich werden. Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XI. Band. 1912. Heft 11.

Über das Bandenspektrum des Quecksilbers.

Von

Ernst Liese.

Mit 1 Figur.

Unsere Kenntnis von einem dem Quecksilberdampf zukommenden Bandenspektrum ist erst verhältnismäßig sehr jungen Datums. Die erste zufällige Beobachtung stammt von H. W. Vogel,[1]) gelegentlich einer Untersuchung über das Spektrum, das in Geißlerröhren bei Anwesenheit von Spuren von Quecksilber als Verunreinigung auftritt. Aber erst im Jahre 1894 stellten J. M. Eder und E. Valenta[2] durch ihre Arbeiten über die Spektren des Quecksilbers die Existenz des Bandenspektrums sicher und erforschten die genauen Bedingungen, unter denen es aufzutreten pflegt, so daß sie als die eigentlichen Entdecker anzusprechen sind.

Man erhält danach die Banden am besten, wenn man nicht kondensierte Entladungen eines Induktoriums durch ein Geißlerrohr schlagen läßt, an dessen Enden verschiedene Temperaturen herrschen. Das einseitig erhitzte Quecksilber kann so ohne wesentlichen Druck durch die Kapillare destillieren und wird am anderen, kälteren Ende kondensiert. Schaltet man Leydener Flaschen in den Stromkreis, so verschwinden die Banden und an ihre Stelle tritt das „linienreiche Spektrum". Bei sehr wenigen kleinen Flaschen bleiben neben dem neu auftretenden Linienspektrum Reste der Banden erhalten.

Immer jedoch ist das Bandenspektrum durchsetzt von den Linien des „linienarmen" Spektrums.

Das auf diese Weise erhaltene Spektrum besteht aus sieben Banden. Es beginnt im Blaugrünen und erstreckt sich ins Ultraviolette. Von diesen messen Eder und Valenta fünf aus und geben dazu die Kanten der noch fehlenden an.

Eine beigefügte Zeichnung charakterisiert das Aussehen einer solchen Bande.

Weiterhin finden wir das Auftreten des Bandenspektrums erwähnt bei A. Kalähne[3]) und W. B. Huff,[4]) die aber beide keine

Messungen vornehmen, sondern lediglich die Angaben von Eder und Valenta bestätigen. Huff findet bei niedriger Temperatur noch zwei Banden im Grünen, die bei höherer Temperatur verschwinden.

Es folgt dann eine Arbeit von A. Hagenbach und H. Konen,[5]) die die beiden stärksten Banden am großen Gitter des Bonner Instituts photographieren und Messungen ankündigen. Leider ist die Ausführung unterblieben. Dagegen veröffentlichen sie in ihrem Atlas[6]) der Spektra der Elemente eine vorzügliche Photographie des gesamten Spektrums, in dem sich auch mittels einer beigefügten Skala die Wellenlängen der Kanten angenähert bis auf ganze Angströmeinheiten ablesen lassen. Die Wellenlängen zeigen gute Übereinstimmung mit den von Eder und Valenta gefundenen Werten.

Schließlich sei noch eine Arbeit von Stark[7]) erwähnt, die ebenfalls Messungen der Kanten enthält. Diese weichen jedoch erheblich von den früher gewonnenen Werten ab.

Nach den bisher besprochenen Arbeiten beginnt das Bandenspektrum im Blaugrünen und erstreckt sich ins Ultraviolett. Eine Reihe weiterer Beobachtungen lassen es aber wahrscheinlich erscheinen, daß unter gewissen Bedingungen das Bandenspektrum sich über einen größeren Spektralbereich ausdehnt. So erwähnt zuerst E. Warburg[8]) das Auftreten eines kontinuierlichen Spektrums im positiven Glimmlicht.

Diese Beobachtung wird bestätigt von E. Wiedemann und G. C. Schmidt,[9]) die „im Spektrum des positiven Lichtes" ein kontinuierliches grünes Band auffinden.

Dasselbe beobachtet Kalähne.[10]) Benutzt er weite Röhren, so erscheint ein kontinuierliches Spektrum, das sich vom Rot bis ins Indigo hinein erstreckt.

Ähnliches findet O. Lummer.[11]) Das grüne kontinuierliche Band löst sich bei sehr engem Spektrometerspalt jedoch in ein sehr linienreiches Spektrum auf, dessen Linien sich bei bestimmter Stromstärke zu bandenartigen Gruppen anordnen.

Möglicherweise läßt sich überhaupt das kontinuierliche Spektrum bei hinreichender Dispersion als Bandenspektrum nachweisen.

Zum Schluß mögen noch zwei ältere Arbeiten Erwähnung finden: Lecoq de Boisbaudran[12]) veröffentlicht in einer vorzüglichen Reproduktion Banden, von denen es zweifelhaft erscheint, ob sie dem Quecksilber als solchem oder der Verbindung ($HgCl_2$) zukommen. Wie jetzt wohl nach den neueren Untersuchungen feststeht, gehören die Banden sicher nicht dem metallischen Queck-

silber an. Dasselbe gilt für die von G. Ciamician[13]) angegebenen Banden.

Es liegen also seit dem Jahre 1894 keine neuen Messungen über das Bandenspektrum des Quecksilbers vor. Ich folgte deshalb gern einer Anregung von Herrn Geheimrat H. Kayser, dieses Spektrum erneut einer Untersuchung zu unterziehen.

Ich benutzte zu meinen Versuchen eine von Heraeus gefertigte Quarzröhre von nebenstehender Form. Von den beiden kugelförmigen Erweiterungen ist die tiefere (*a*) bis an den oberen Rand des schräg herabmündenden Rohres (*d*) mit chemisch reinem Quecksilber gefüllt. Beim Erhitzen destilliert dieses durch *b*, wird bei *c* durch einen hier herabfließenden Wasserstrom abgekühlt und gelangt durch *d* wieder nach *a*, um hier von neuem seinen Kreislauf zu beginnen.

Die Elektroden aus Nickelstahl wurden in eine sie bis auf 1 cm oben und unten bedeckenden Glasröhre eingeschlossen und diese mit dem „Heraeusschen Quarzlampenkitt" in dem Apparat befestigt.

Um den Kitt der vorderen Röhre vor dem Erweichen zu schützen, ist an diesem noch ein Kühlgefäß angebracht, durch das ein Strom fließenden Wassers die hinreichende Abkühlung, vor allem auch der aus der unteren Kugel emporsteigenden heißen Quecksilberdämpfe bewirkte.

Schließlich gestattet ein schmales in Paraffin ausgekochtes Holzbrett zwischen den beiden Röhren eine bequeme Befestigung im Stativ.

Als Stromquelle diente mir ein von Herrn Prof. Dr. A. Pflüger[14]) freundlichst überlassener Hochspannungstransformator, der im Sekundärkreise bei 2000 Volt maximal $^3/_4$ Ampere liefern konnte. Da das Physikalische Institut leider kein Amperemeter für so hohe Spannungen besitzt, durfte ich aus dem Transformator nicht das mögliche Maximum herausholen, sondern mußte mich mit beträchtlich kleineren Stromstärken begnügen. Ich speiste ihn infolgedessen primär mit 110 Volt und 5 A. Wechselstrom. Im sekundären Stromkreise befand sich neben meiner Röhre ein Vorschaltwiderstand von etwa 1500 Ω. Das dadurch gewonnene Licht war hell, grünlich weiß.

Zur Orientierung über die gesamten Banden und die Lage der Köpfe machte ich zunächst eine Aufnahme am kleinen Gitter von 1 m Krümmungsradius. Das Quarzrohr wurde so aufgestellt, daß

seine Längsachse mit der Gitternormalen zusammenfiel. Beim Betrachten der Banden in der Kassette mit der Lupe traten die von Eder und Valenta beschriebenen Banden sehr schön hervor; daneben aber zeigten sich im Grünen bis ins Rote hinein Banden, die jedoch in einem kontinuierlichen Hintergrunde verschwanden. Nur zuweilen blitzten sie mit großer Deutlichkeit auf; dann waren die Kanten zu erkennen und die Struktur der einzelnen Banden schien dieselbe zu sein, wie die der stets sichtbaren violetten. Die Banden erstrecken sich bis weit ins Ultrarote hinein. In den oben erwähnten günstigen Augenblicken sah man ganz deutlich im äußersten sichtbaren Rot die letzten charakteristischen Triplets der Quecksilberbanden.

Leider ist es mir bis heute noch nicht gelungen, eine photographische Aufnahme dieser Banden zu erhalten. Aufnahmen, auch solche mit sehr engem Spalt, zeigten einen dunklen Hintergrund, aus dem eine Anzahl Linien heraustraten, die aber keine Kanten erkennen ließen. Nur auf einem Film (die Aufnahmen am kleinen Gitter werden wegen der starken Krümmung der Kassette auf Film gemacht) sind die ersten Linien einer Bande im Grünen sichtbar.

Wodurch dieses zeitweilige Erscheinen der Banden verursacht wird, ist mir vorläufig noch unbekannt. Ich hoffe jedoch bald, dieses durch dahin zielende Versuche aufzuklären.

Die eigentlichen Aufnahmen wurden an einem der großen Gitter des Bonner Instituts von 6,5 m Radius und 16000 Linien pro inch in der I. Ordnung gemacht. Die ersten Aufnahmen mit schwächerer Lichtquelle dauerten $3^1/_2$—$8^1/_2$ Stunden. Aber auch die Platte mit der längsten Belichtungszeit brachte nur etwa die erste Hälfte der Bande gut zum Ausdruck. Erst durch den bereits erwähnten Hochspannungstransformator von Herrn Prof. A. Pflüger gelang es mir, in 5 Stunden eine gut belichtete Platte zu erhalten. Leider zeigte es sich, daß keine völlige Auflösung der Banden erzielt war. Im Hinblick auf die hohen Belichtungszeiten glaubte ich aber, von einer Aufnahme in der II. Ordnung absehen zu dürfen, zumal die $8^1/_2$ stündige Platte infolge äußerst feiner und scharfer Linien den Anfang der Bande gut wiedergab. Es konnte sich lediglich um wenige, noch nicht getrennte Linien handeln, die höchstens zu Beginn der Serien einige Unregelmäßigkeiten hervorrufen konnten.

Von den Banden wurden vier ausgemessen und zwar in der

Weise, daß die Linien zwischen den Eisen-Normalen $\lambda = 4233{,}615$, $\lambda = 4191{,}441$ und $\lambda = 4021{,}872$ bis $\lambda = 3977{,}745$ auf der schwach, die übrigen auf der normal belichteten Platte ausgewertet wurden.

Als Normalen dienten die international festgelegten Werte aus dem Eisenspektrum.

Wie sich aus der nachfolgenden Tabelle ergibt, sind die zwischen den oben angeführten Normalen befindlichen Linien die Anfangslinien der großen Banden, die hier besonders dicht zusammenliegen.

Leider stellte es sich im Verlauf der Messung heraus, daß die Linien auf beiden Platten, wie das so häufig bei spektroskopischen Aufnahmen geschieht, gegeneinander verschoben waren. Um nicht allzu große Fehlerquellen in meine Messungen zu bekommen, entschloß ich mich, auf der schwächeren Platte, die angenähert die richtigen Werte ergab, einige Quecksilberlinien als Normalen auszumessen und mittels dieser dann die Linien der zweiten Platte. Um ein Bild der erreichten Genauigkeit zu geben, lasse ich die einzelnen Messungen folgen:

					Mittel
4218,359	365	360	363	359	18,361
4148,217	211	215	211		48,214
4025,016	009	010	016		25,013
3937,536	532	535	540	538	37,536
3901,893	902	902	901	902	01,900
3729,729	730	726	730	727	29,728

Die Ausmessung geschah nach der im Bonner Institut üblichen Methode. Diese ist bereits so häufig beschrieben, daß ich auf eine nähere Darlegung verzichten kann.

Die nachstehende Tabelle enthält die Resultate meiner Messungen. Die Zahlen für die Wellenlängen sind bis auf eine Einheit der letzten Stelle genau.

Was die Intensitäten (Spalte 2) anbetrifft, so sind mit 3 die stärksten, mit 2 die mittelstarken, mit 1 die schwachen Linien bezeichnet. Ich halte diese Abschätzung der Intensitäten für ausreichend. Eine Ausnahme ist nur gemacht bei den Quecksilberlinien $\lambda = 4077{,}89$ und $\lambda = 4046{,}65$, denen im Anschluß an Eder und Valenta[15]) die Intensitäten 8 resp. 10 beigelegt wurden.

Liese λ	I	S	Bemerkungen	Liese λ	I	S	Bemerkungen
4218,80	3	A_1 B_1	Kante	4183,20	3	A_3	
18,63	3	B_1		82,21	1		
18,36	3	A_1		80,88	3	B_3	
17,90	3	B_1		80,50	3	A_2	
17,33	3	A_1		79,75	2	A_1	
16,58	2	B_1		79,18	3	B_1	
15,69	3	A_1		78,35	3	B_2	
15,28	1			77,13	1		
14,76	3	A_2	Kante	76,76	3	A_3	
14,66	3	B_1 A_2		75,18	1		
14,28	2			74,45	3	B_3	
13,98	3	A_2 A_3 B_3	Kante	73,60	3	A_2	
13,83	3	B_3		72,22	3	A_1 B_1	
13,57	3	A_3		71,67	3	B_2	
13,45	3	A_1		71,31	1		
12,68	3	A_2		69,66	3	A_3	
12,57	3	A_3		67,45	3	B_3	
11,78	2	B_3		66,01	2	A_2	
10,98	3	A_3		64,72	3	B_1	
10,82	3	A_2		64,42	3	B_2	
10,58	3	A_1		63,92	2	A_1	
09,90	3	B_3		61,91	3	A_3	
09,43	2	B_2		59,87	3	B_3	
09,17	2	B_1		57,74	2	A_2	
08,82	3	A_3		56,64	3	B_1 B_2	
08,35	3	A_2		54,83	2	A_1	
07,46	3	B_3		53,48	3	A_3	
07,10	3	A_1		53,00	1		
06,68	2	B_2		52,74	1		
06,07	3	A_3		52,11	1		
05,58	2	B_1		51,70	3	B_3	
05,27	3	A_2		51,13	1		doppelt?
04,45	3	B_3		50,81	1		
03,36	2	B_2		49,78	1		
02,95	3	A_1		49,62	1		
02,71	3	A_3		48,71	3	A_2	
01,58	3	A_2		48,21	3	B_2	
01,43	2	B_1		48,04	3	B_1	
00,87	3	B_3		47,75	1		
4199,47	2	B_2		47,26	1		
98,76	3	A_3		46,37	1		
98,17	3	A_1		46,10	1		
97,27	3	A_2		45,56	1		
96,72	3	B_1 B_3		44,93	2	A_1	
95,03	3	B_2		44,34	3	A_3	
94,20	3	A_3		44,00	1		
92,70	2	A_1		43,46	1		
92,32	3	A_2		42,91	3	B_3	
92,01	3	B_3		42,04	1		
91,41	3	B_1		41,87	1		
90,03	3	B_2		41,52	1		
89,01	3	A_3		40,48	1		
86,73	3	A_2 B_3		39,25	3	B_2	
86,60	3	A_1		38,97	3	A_2	
85,58	3	B_1		38,86	3	B_1	
84,47	3	B_2		38,55	1		

Liese λ	I	S	Bemerkungen	Liese λ	I	S	Bemerkungen
4137,98	1			4072,73	2	B_2	
36,26	1			72,44	1		
35,82	1			71,51	2	B_1	
35,18	1			69,65	1		
34,47	3	A_3		68,18	2		
34,18	2	A_1		66,96	1		
33,54	3	B_3		63,77	2	B_3	
31,70	1			62,49	1		
31,12	1			59,33	2	B_2	
29,69	3	B_2		58,15	2	B_1	
29,50	1			57,59	1		
29,08	3	B_1		57,38	1		
28,41	2	A_2		56,12	1		
27,05	1			51,97	1		Kante?
23,87	3	A_3		50,76	1		
23,56	3	B_3		50,58	1		
23,14	1			50,22	1		
22,64	1	A_1		49,64	2	B_3	
22,47	1			49,03	1		
21,49	1			48,50	1		
20,93	1			47,87	1		
19,53	2	B_2		46,65	10		Hauptlinie des Hg-Linienspektr.
18,75	3	B_1		46,10	1		
17,03	2	A_2		45,84	1		
12,94	3	B_3		45,52	1		
12,48	2	A_3		45,16	2	B_2	
12,14	1			44,52	1		
11,55	1			44,12	2	B_1	
09,70	1			43,67	1		
09,02	1			43,38	1		
08,79	2	B_2		42,98	2		
08,08	3			41,55	2		
07,85	2	B_1		41,04	1		
04,80	2	A_2		40,18	2		
01,68	3	B_3		38,46	1		
01,16	1			38,24	1		
00,64	1			37,71	1		
00,25	2	A_3		37,09	1		
4099,62	1			36,69	2		
98,07	1			35,94	1		
97,41	2	B_2		35,81	1		
96,34	3	B_1		34,67	3		
95,70	1			34,19	1		
91,61	2	A_2		33,78	1		
89,76	3	B_3		32,49	2		
88,74	1			32,23	1		
87,75	1			31,27	1		
87,11	2	A_3		30,31	2	B_2	
85,41	2	B_2		29,42	2	B_1	
84,25	2	B_1		29,17	1		
83,30	1			27,58	2		
78,46	2			26,54	1		
77,89	8		Hauptlinie des Hg-Linienspektr.	25,94	1		
77,37	2	A_2		25,26	2		
77,13	2	B_3		25,01	2		
72,95	2			23,92	2		

Liese λ	I	S	Bemerkungen	Liese λ	I	S	Bemerkungen
4021,92	2			3998,69	3	A_2	
19,99	1			98,20	1		
19,53	2			97,57	3	B_2	
18,68	2			97,19	3	A_3	
18,00	1			97,12	3	B_3	
17,59	1			96,26	1		
17,35	3	A_1 B_1	Kante doppelt	95,83	3	A_1	
17,03	3	B_1		95,35	3	B_1 A_2	
16,90	3	A_1		93,91	3	B_2	
16,28	3	B_1		93,80	3	A_2	
16,07	3	A_1		93,60	3	B_3	
15,52	1			91,75	1		
15,13	3	B_1		91,64	3	A_1 A_2	
14,85	3	A_1		91,53	1		
14,41	1			91,29	1		
13,94	1	B_1		90,79	2	B_1	
13,57	3	B_1		90,03	3	A_3	
13,26	3	A_1		89,82	3	B_2	
13,15	3			89,69	3	B_3	
12,55	1			89,58	1		
12,10	3	A_2 B_2	Kante doppelt	87,55	3	A_2	
11,76	3			87,07	3	A_1	
11,67	3	B_2		86,00	1		
11,61	3	B_1 A_2		85,89	3	A_3	
11,01	3			85,77	3	B_1	
10,89	3	A_2 B_2 A_3 B_3	Kante doppelt	85,33	3	B_2 B_3	
10,56	3	A_3 B_3	doppelt	83,97	1		
09,82	3	A_2 B_3		83,63	1		
09,67	3	B_2 A_3		83,11	3	A_2	
09,21	3	B_1		82,14	3	A_1	
08,68	3	B_3		81,38	3	A_3	
08,58	3	A_3		80,59	3	B_3	
08,29	1			80,34	3	B_2	
08,06	3	B_2		80,23	3	B_1	
07,16	3	B_3		78,30	3	A_2	
07,05	3	A_3		76,85	3	A_1	
06,53	2	A_2		76,49	3	A_3	
06,40	2	B_1		75,41	3	B_3	
06,21	2	A_1		74,92	3	B_2	
06,05	3	B_2		74,23	2	B_1	
05.26	3	B_3		73,13	3	A_2	
05,15	3	A_3		71,22	3	A_1 A_2	
04,29	2	A_2		70,27	1		
03,63	3	B_2		69,80	3	B_3	
03,14	3	A_1 B_1		69,07	3	B_2	
02,93	3	B_3		68,03	1		
02,86	3	A_3		67,74	3	B_1	
02,52	1			67,59	3	A_2	
01,67	2	A_2		65,61	3	A_3	
00,81	3	B_2		65,18	3	A_1	
00,45	2			63,75	3	B_3	
00,33	2			62,72	2	B_2	
00,22	3	A_2 B_3	doppelt?	61,70	3	A_2	
00,12	2			60,77	1	B_1	
3999,67	2	A_1		59,60	3	A_3	
99,48	2	B_1		59,33	1		

Liese λ	*I*	*S*	Bemerkungen	Liese λ	*I*	*S*	Bemerkungen
3958,82	3	A_1		3894,69	3	A_1	
57,25	3	B_3		93,66	2	B_2	
55,93	2	B_2		92,18	1		
55,44	3	A_2		91,94	2	A_3	
53,21	3	A_3 B_1		90,89	1		
52,09	3	A_1		90,41	1		
50,28	3	B_3		90,23	1		
48,80	3	A_2		88,53	1		
48,63	2	B_2		87,94	3	A_3	
47,95	1			87,66	2	B_3	
47,39	1			85,39	1		
46,44	3	A_3		85,00	3	A_1	
45,11	3	B_1		82,26	3	A_2	doppelt
44,99	3	A_1		81,77	1		
42,88	3	B_3		81,41	1		
41,83	3	A_2		80,85	1		
40,85	2	B_2		78,76	1		
39,29	3	A_3		77,91	3	A_3	
37,54	3	A_1		77,27	1		
36,46	1	B_1		76,46	2	B_3	
35,57	1			74,92	2	A_1	
34,99	3	B_3		73,85	1		
34,47	3	A_2		73,26	1		
32,53	2	B_2		72,69	1		
31,76	3	A_3		72,14	2	A_2	
29,71	3	A_1		71,64	1		
27,16	1	B_1		70,90	1		
26,74	3	A_2		70,40	1		
26,58	3	B_3		69,91	1		
23,81	3	A_3		69,77	1		doppelt?
23,68	3	B_2		69,51	1		
22,18	1			69,17	1		
21,51	3	A_1		68,89	1		
18,62	3	A_2		68,30	1		
17,68	3	B_3		67,69	1		
17,25	1	B_1		67,43	3	A_3	
15,47	3	A_2		66,93	1		
14,25	1	B_3		66,70	1		
12,95	3	A_1		66,31	1		
10,12	2	A_3		65,66	1		
08,24	2	B_3		64,95	1		
06,71	3	A_3 B_1		64,57	1	B_3	
06,41	3			64,45	2	A_1	
04,25	1	B_2		62,91	1		
04,01	2	A_1		62,57	1		
01,90	2			62,01	1		
01,22	2	A_2		61,61	2	A_2	
00,36	1			60,46	1		
3899,91	1			60,01	1		
99,04	1			57,83	1		
98,24	2	B_3		57,57	1		
97,54	3	A_3		57,43	1		
96,28	1			57,03	1		
95,91	1			56,48	2	A_2	
95,37	1	B_1		54,82	1		
95,15	1			54,05	1		

Liese λ	*I*	*S*	Bemerkungen	Liese λ	*I*	*S*	Bemerkungen
3853,57	2	A_1		3772,83	2	B_2	
51,95	1	B_3		72,64	2		
51,65	1			72,18	2	C_2	
51,18	1			71,47	2	A_2	
50,63	2	A_2		71,01	1		
50,32	1			70,45	1		
49,80	1			70,28	1		
48,76	1			69,77	2	A_1	
47,06	1			69,36	2	B_2	
45,01	2	A_3		69,01	2	B_1	
44,31	1			68,54	2	C_2	
43,81	1		doppelt?	67,90	1		
42,27	1	A_1		67,68	2	A_2	
41,57	2			67,06	1		
39,18	1	A_2		66,44	1		
38,97	1			65,89	1		
38,42	1			65,24	2	B_2	
36,64	1			64,90	2	A_1	
35,69	1			64,67	2		
35,20	1			64,36	2	B_1	
33,03	2	A_3		64,25	2	C_2	
30,55	1	A_1		63,21	2	A_2	
29,75	1			61,77	1		
29,19	1			61,32	1		
27,79	1			60,46	2	B_2	
27,24	1	A_2		59,66	1		
25,56	1			59,39	2		
25,13	1			59,31	2	A_1 C_2	
21,27	1			59,07	2	B_1	
20,49	1	A_3		58,27	1		
19,32	1			58,04	2	A_2	
18,37	1	A_1		57,03	1		
14,76	1	A_2		56,67	1		
07,32	1	A_3		55,01	2	B_2	
05,72	1	A_1		54,28	1		
01,71	1	A_2		53,67	2	C_2	
3793,44	1	A_3		53,11	2	B_1	
92,59	1	A_1		52,72	1		
88,00	1	A_2		52,52	1		
83,59	1	A_1	Kante	51,94	1		
83,07	1	A_1		49,96	1		
81,84	2	A_1		49,71	1		
80,34	1	A_2	Kante	48,87	2	B_2	
79,89	2	A_1 A_2		47,90	1		
79,41	1			47,40	2	C_2	
78,79	2	A_3		47,20	2		
77,81	2	B_2		46,53	2	B_1	
77,51	2	C_2		45,37	2		
77,26	2	A_1		45,16	2		
77,01	2	A_2		44,48	1		
76,46	2	B_1		43,77	1		
75,62	2	B_2		42,56	1		
75,17	2	C_2		42,06	2	B_2	
74,57	2	A_2		40,46	2	C_2	
73,89	2	A_1		39,86	2		
73,06	2	B_1		39,31	2	B_1	

Liese λ	I	S	Bemerkungen	Liese λ	I	S	Bemerkungen
3738,58	1			3732,99	2	C_2	
37,95	2			31,94	1		
36,76	1			31,68	1		
36,59	1			31,21	2		
34,67	1	B_2		29,95	1		
33,91	2			29,73	2		

Über die bei Bandenspektren auftretenden gesetzmäßigen Beziehungen geben drei von Deslandres aufgestellte Gesetze Auskunft, die folgendermaßen formuliert werden:

1. Die Schwingungszahlen der zu einer Serie gehörenden Linien stehen in arithmetischer Progression.

2. Von einer Kante gehen gewöhnlich nicht eine, sondern mehrere Serien aus, die untereinander nahezu gleich sind.

Mathematisch formuliert lauten sie:

$$n = a + Am^2,$$

wo a die Schwingungszahl der ersten Linie, m eine ganze Zahl ($m = 0, 1, 2, 3 \ldots$) und A eine Konstante ist.

3. Die Kanten des Bandenspektrums lassen sich ebenso in Serien ordnen, werden also ausgedrückt durch die Formel:

$$n = b + Bm^2.$$

Das ganze Spektrum wird mithin dargestellt in der allgemeinen Form:

$$n = Am^2 + Bm^2 + C.$$

Bevor ich aber auf die Struktur einer Bande und die Gesetzmäßigkeiten des Baues näher eingehe, möge eine kurze Beschreibung des Bandenspektrums hier Platz finden.

Wie ich gleich vorausschicken will, läßt sich ein einheitlicher gesetzmäßiger Bau des gesamten Spektrums, so lange die noch fehlenden Banden des roten und grünen Teiles des Spektrums unbekannt sind, überhaupt nicht geben. Im allgemeinen scheint sich das Spektrum aus zwei verschieden großen Banden zusammenzusetzen, den „Hauptbanden“, wie ich sie nennen will, und den „Vorbanden“, die kurz vor den Hauptbanden auftreten und sich in diese hineinerstrecken. Aber nicht vor allen Hauptbanden liegen Vorbanden. So fehlen sie vollständig vor den ersten Banden, treten zuerst vor der Bande $\lambda = 4017,35$ auf, fehlen späterhin wieder usf. Da sich

die Hauptbanden ihrerseits häufig weit in die Vorbanden erstrecken, so wird dadurch das Spektrum ganz außerordentlich kompliziert. Im ultravioletten Teil lassen sich kaum noch die Kanten der einzelnen Banden aus dem Liniengewirr herausfinden. Nur aus der größeren Anhäufung der Linien mit stärkerer Intensität läßt sich häufig auf den Anfang von neuen Banden schließen. Die Kanten selbst sind meistens in dem Wust der Linien nicht zu erkennen. Mit einiger Mühe kann man schließlich die eine oder andere Linie als Kante ansprechen, aber damit sind noch nicht alle etwa vorhandenen Kanten gefunden. Völlige Sicherheit über alle Kanten läßt sich nur durch Messung und Zuordnung der Linien zu Serien gewinnen. Noch schwieriger gestaltet sich die Bestimmung bei den Vorbanden, wo gewöhnlich überhaupt keine Kanten erkennbar sind. Wie schon aus dieser kurzen Beschreibung hervorgeht, läßt das Quecksilberbandenspektrum an Kompliziertheit nichts zu wünschen übrig.

Eine interessante Eigentümlichkeit zeigt sich noch im äußersten ultravioletten Teil des Spektrums. Während alle Banden nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums abschattiert sind, erscheinen hier drei Banden, die nach Rot hin verlaufen. Ob hier wohl die gesuchten Schwänze im Sinne Thieles auftreten? Die Möglichkeit ist schließlich vorhanden. Denn, wenn sie von Verunreinigungen herrühren sollten, so ist schlechterdings nicht einzusehen, daß das Spektrum der Verunreinigung nur in dem von Quecksilberbanden freien Teil des Spektralbereichs auftritt, nicht aber auch in dem übrigen. Ich behalte mir vor, auch dieses durch Aufnahmen und Messungen aufzuklären.

Die einzelne Bande (vgl. die auf Seite 361 stehende Figur) erweist sich bei genauer Betrachtung als Bandengruppe. Die erste Bande dieser Gruppe beginnt mit einer scharfen Kante, die wahrscheinlich doppelt ist und von der zwei Liniensysteme ausgehen. In einiger Nachbarschaft schließt sich hieran eine neue Bande an, die ebenfalls mehrere Serien enthält. Häufig folgt hierauf noch in dichter Nähe eine dritte. Da diese Banden zum großen Teil übereinander liegen, so ist vom Beginn der zweiten Bande von gesetzmäßiger Lagerung der Linien nichts mehr zu erkennen. Gegen das Ende der Bande ordnen sich die Linien zu charakteristischen Triplets. Diese Triplets sind deutlich jedoch nur bei den ersten zwei Hauptbanden zu bemerken. Bei den folgenden sind sie, obwohl auch hier vorhanden, kaum mehr zu erkennen. Sie verschwinden ganz unter

einer Menge schwächerer Linien, aus denen sie sich nicht hervorheben.

Ähnlich ist wohl auch der Bau der kleinen Vorbanden. Aber hier ist die Schwierigkeit einer Entzifferung der gesetzmäßigen Beziehungen noch größer, weil sie einmal verhältnismäßig schwache Intensität besitzen, andererseits sich die Linien der vor ihnen liegenden Hauptbanden bei längerer Belichtungszeit in sie hineinerstrecken. Auch hier sind wahrscheinlich die Triplets vorhanden. Erkennbar sind sie allerdings nicht.

$\lambda = 4017{,}35$
4012,10

Vorbande

Aufnahme der Quecksilberbanden am großen Gitter von 6,5 m Radius und 16000 Linien pro inch in der I. Ordnung.

Ich habe nun versucht, die einzelnen Linien der Banden zu Serien zusammen zu ordnen, was nach einiger Mühe auch gelingt. Wenigstens sehe ich nicht, daß eine andere Anordnung bessere Resultate ergibt. Danach sind bei der ersten von mir gemessenen Hauptbande drei Kanten vorhanden. Die erste zeigt den Beginn der Bande an; von ihr gehen die bereits erwähnten beiden Serien (A_1 und B_1) aus. Daran schließen sich in dichter Nachbarschaft zwei Banden, die je zwei Serien enthalten (A_2 B_2; A_3 B_3). Die Serie B_2 läßt sich allerdings nicht auf die Kante zurückverfolgen. Möglicherweise ist auch die Linie $\lambda = 4214{,}66$ eine Kante.

Ganz analog gestaltet sich das Bild bei der zweiten Hauptbande. Ich lasse zunächst die Serien dieser beiden Banden folgen.

Erste Hauptbande.

Serie A_1.

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
4218,80	2370,34	0,25	
18,36	70,59	0,58	0,33
17,33	71,17	0,92	0,34
15,69	72,09	1,26	0,34
13,45	73,35	1,62	0,36
10,58	74,97	1,96	0,34
07,10	76,93	2,35	0,39
02,95	79,28	2,71	0,36
4198,17	81,99	3,11	0,40
92,70	85,10	3,47	0,36
86,60	88,57	3,92	0,45
79,75	92,49	4,32	0,40
72,22	96,81	4,77	0,45
63,92	2401,58	5,26	0,49
54,83	06,84	5,75	0,49
44,93	12,59	6,27	0,52
34,18	18,86	6,77	0,50
22,64	25,63		

Serie B_1.

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
4218,80	2370,34	0,10	
18,63	70,44	0,41	0,31
17,90	70,85	0,74	0,33
16,58	71,59	1,08	0,34
14,66	72,67		
09,17	75,77	2,02	
05,58	77,79	2,35	0,33
01,43	80,14	2,67	0,32
4196,72	82,81	3,02	0,35
91,41	85,83	3,33	0,31
85,58	89,16	3,65	0,32
79,18	92,81	4,00	0,35
72,22	96,81	4,31	0,31
64,72	2401,12	4,67	0,36
56,64	05,79	4,99	0,32
48,04	10,78	5,34	0,35
38,86	16,12	5,73	0,39
29,08	21,85	6,07	0,34
18,75	27,92	6,44	0,37
07,85	34,36	6,84	0,40
4096,34	41,20	7,23	0,39
84,25	48,43	7,66	0,43
71,51	56,09	8,09	0,43
58,15	64,18	8,55	0,46
44,12	72,73	9,02	0,47
29,42	81,75	9,57	0,55
13,94	91,32		

Serie A_2.

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
4214,76	2372,61	0,06	
14,66	72,67	0,38	0,32
13,98	73,05	0,74	0,36
12,68	73,79	1,04	0,30
10,82	74,83	1,40	0,36
08,35	76,23	1,74	0,34
05,27	77,97	2,09	0,35
01,58	80,06	2,44	0,35
4197,27	82,50	2,81	0,37
92,32	85,31	3,19	0,38
86,73	88,50	3,56	0,37
80,50	92,06	3,95	0,39
73,60	96,01	4,37	0,42
66,01	2400,38	4,77	0,40
57,74	05,15	5,24	0,47
48,71	10,39	5,67	0,43
38,97	16,06	6,18	0,51
28,41	22,24	6,70	0,52
17,03	28,94	7,23	0,53
04,80	36,17	7,86	0,63
4091,61	44,03	8,53	0,67
77,37	52,56		

Serie B_2.

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
4209,43	2375,62	1,55	
06,68	77,17	1,88	0,33
03,36	79,05	2,20	0,32
4199,47	81,25	2,52	0,32
95,03	83,77	2,85	0,33
90,03	86,62	3,17	0,32
84,47	89,79	3,50	0,33
78,35	93,29	3,83	0,33
71,67	97,12	4,17	0,34
64,42	2401,29	4,50	0,33
56,64	05,79	4,89	0,39
48,21	10,68	5,22	0,33
39,25	15,90	5,59	0,37
29,69	21,49	5,97	0,38
19,53	27,46	6,35	0,38
08,79	33,81	6,76	0,41
4097,41	40,57	7,16	0,40
85,41	47,73	7,63	0,47
72,73	55,36	8,10	0,47
59,33	63,46	8,63	0,53
45,16	72,09	9,11	0,48
30,31	81,20		

Serie A_3.

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
4213,98	2373,05	0,23	0,34
13,57	73,28	0,57	0,32
12,57	73,85	0,89	0,33
10,98	74,74	1,22	0,34
08,82	75,96	1,56	0,34
06,07	77,52	1,90	0,34
02,71	79,42	2,24	0,34
4198,76	81,66	2,58	0.38
94,20	84,24	2,96	0,35
89,01	87,20	3,31	0,38
83,20	90,51	3,96	0,39
76,76	94,20	4,08	0,38
69,66	98,28	4,46	0,42
61,91	2402,74	4,88	0,43
53,48	07,62	5,31	0,45
44,34	12,93	5,76	0,46
34,47	18,69	6,22	0,49
23,87	24,91	6,71	0,55
12,48	31,62	7,26	0,58
00,25	38,88	7,84	
4087,11	46,72		

Serie B_3.

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
4213,98	2373,05	0,09	
13,83	73,14		
11,78	74,29	1,06	
09,90	75,35	1,38	0,32
07,46	76,73	1,70	0,32
04,45	78,43	2,03	0,33
00,87	80,46	2,35	0,32
4196,72	82,81	2,68	0,33
92,01	85,49	3,01	0,33
86,73	88,50	3,34	0,33
80,88	91,84	3,69	0,35
74,45	95,53	4,02	0,33
67,45	90,55	4,37	0,35
59,87	2403,92	4,73	0,36
51,70	08,65	5,11	0,38
42,91	13,76	5,47	0,36
33,54	19,23	5,86	0,39
23,56	25,09	6,26	0,40
12,94	31,35	6,68	0,42
01,68	38,03	7,10	0,42
4089,76	45,13	7,58	0,48
77,13	52,71	8,06	0,48
63,77	60,77	8,59	0.53
49,64	69,36		

Zweite Hauptbande.

Serie A_1.

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
4017,35	2489,20	0,28	
16,90	89,48	0,52	0,24
16,07	90,00	0,75	0,23
14,85	90,75	0,99	0,24
13,26	91,74		
06,21	96,12	1,92	
03,14	98,04	2,17	0,25
3999,67	2500,21	2,40	0,23
95,83	02,61	2,63	0,23
91,64	05,24	2,87	0,24
87,07	08,11	3,10	0,23
82,14	11,21	3,34	0,24
76,85	14,55	3,57	0,23
71,22	18,12	3,83	0,26
65,18	21,95	4,06	0,23
58,82	26,01	4,30	0,24
52,09	30,31	4,55	0,25
44,99	34,86	4,80	0,25
37,54	39,66	5,06	0,26
29,71	44,72	5,32	0,26
21,51	50,04	5,58	0,26
12,95	55,62	5,85	0,27
04,01	61,47	6,13	0,28
3894,69	67,60	6,40	0,27
85,00	74,00	6,70	0,30
74,92	80,70	6,99	0,29
64,45	87,69	7,31	0,32
53,57	95,00	7,63	0,32
42,27	2602,63	7,96	0,33
30,55	10,59	8,33	0,37
18,37	18,92	8,70	0,37
05,72	27,62	9,10	0,40
3792,59	36,72		

Serie B_1.

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
4017,35	2489,20	0,20	
17,03	89,40	0,47	0,27
16,28	89,87	0,71	0,24
15,13	90,58	0,97	0,26
13,57	91,55	1,21	0,24
11,61	92,76	1,50	0,29
09,21	94,26	1,75	0,25
06,40	96,01	2,03	0,28
03,14	98,04	2,29	0,26
3999,48	2500,33	2,58	0,29
95,35	02,91	2,86	0,28
90,79	05,77	3,16	0,30

Serie B_1 (Fortsetzung).

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
3985,77	2508,93	3,49	0,33
80,23	12,42	3,79	0,30
74,23	16,21	4,12	0,33
67,74	20,33	4,43	0,31
60,77	24,76	4,83	0,40
53,21	29,59	5,19	0,36
45,11	34,78	5,57	0,38
36,46	40,35	6,02	0,45
27,16	46,37	6,44	0,42
17,25	52,81	6,89	0,45
06,71	59,70	7,45	0,56
3895.37	67,15		

Serie A_2.

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
4012,10	2492,46	0,30	
11,61	92,76	0,45	0,15
10,89	93,21	0,67	0,22
09,82	93,88		
06,53	95,93	1,39	
04,29	97,32	1,64	0,25
01,67	98,96	1,86	0,22
3998,69	2500,82	2,09	0,23
95,35	02,91	2,33	0,24
91,64	05,24	2,57	0,24
87,55	07,81	2,79	0,22
83,11	10,60	3,04	0,25
78,30	13,64	3,27	0,23
73,13	16,91	3.51	0,24
67,59	20,42	3,75	0,24
61,70	24,17	3,99	0,24
55,44	28,16	4,26	0,27
48,80	32,42	4,47	0,21
41,83	36,89	4,75	0,28
34,47	41,64	5,00	0,25
26,74	46,64	5,28	0,28
18,62	51,92	5,55	0,27
10,12	57,47	5,83	0,28
01,22	63,30	6,11	0,28
3891,94	69,41	6,41	0,30
82,26	75,82	6,73	0,32
72,14	82,55	7,04	0,31
61,61	89,59	7,39	0,35
50,63	96,98	7,74	0,35
39,18	2604,72	8,13	0,39
27,24	12,85	8,55	0,42
14.76	21,40	9,00	0,45
01,71	30,40	9.52	0,52
3788.00	39,92		

Serie B_2.

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
4012,10	2492,46	0,27	
11,67	92,73	0,48	0,21
10,89	93,21	0,76	0,28
09,67	93,97	1,00	0,24
08,06	94,97	1,25	0,25
06,05	96,22	1,51	0,26
03,63	97,73	1,76	0,25
00,81	99,49	2,03	0,27
3997,57	2501,52	2,29	0,26
93,91	03,81	2,57	0,28
89,82	06,38	2,82	0,25
85,33	09,20	3,15	0,33
80,34	12,35	3,42	0,27
74,92	15,77	3,71	0,29
69,07	19,48	4,04	0,33
62,72	23,52	4,33	0,29
55,93	27,85	4,68	0,35
48,63	32,53	4,99	0,31
40,85	37,52	5,37	0,38
32,53	42,89	5,74	0,37
23,68	48,63	6,14	0,40
14,25	54,77	6,54	0,40
04,25	61,31	6,97	0,43
3893,66	68,28		

Serie A_3.

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
4010,89	2493,21	0,21	
10,56	93,42	0,55	0,34
09,67	93,97	0,68	0,13
08,58	94,65	0,95	0,27
07,05	95,60	1,19	0,24
05,15	96,79	1,42	0,23
02,86	98,21	1,65	0,23
00,22	99,86	1,90	0,25
3997,19	2501,76	2,12	0,22
93,80	03,88	2,37	0,25
90,03	06,25	2,60	0,23
85,89	08,85	2,84	0,24
81,38	11,69	3,09	0,25
76,49	14,78	3,34	0,25
71,22	18,12	3,56	0,22
65,61	21,68	3,83	0,27
59,60	25,51	4,08	0,25
53,21	29,59	4,34	0,26
46,44	33,93	4,60	0,26
39,29	38,53	4,86	0,26
31,76	43,39	5,15	0,29
23,81	48,54	5,43	0,28
15,47	53,97	5,73	0,30
06,71	59,70	6,02	0,29
3897,54	65,72	6,34	0,32
87,94	72,06		

Serie A_8 (Fortsetzung).

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
		6,65	0,31
3877,91	2578,71	6,99	0,34
67,43	85,70	7,34	0,35
56,48	93,04	7,73	0,39
45,01	2600,77	8,13	0,40
33,03	08,90	8,57	0,44
20,49	17,47	9,05	0,48
07,32	26,52	9,61	0,56
3793,44	36,13		

Serie B_8.

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
4010,89	2493,21	0,21	
10,56	93,42	0,46	0,25
09,82	93,88	0,71	0,25
08,68	94,59	0,94	0,23
07,16	95,53	1,19	0,25
05,26	96,72	1,45	0,26
02,93	98,17	1,69	0,24
00,22	99,86	1,94	0,25
3997,12	2501,80	2,21	0,27
93,60	04,01	2,45	0,24
89,69	06,46	2,74	0,29
85,33	09,20	2,99	0,25
80,59	12,19	3,27	0,28
75,41	15,46	3,56	0,29
69,80	19,02	3,84	0,28
63,75	22,86	4,15	0,31
57,25	27,01	4,46	0,31
50,28	31,47	4,74	0,28
42,88	36,21	5,09	0,35
34,99	41,30	5,45	0,36
26,58	46,75	5,78	0,33
17,68	52,53	6,17	0,39
08,24	58,70	6,56	0,39
3898,24	65,26	6,98	0,42
87,66	72,24	7,43	0,45
76,46	79,67	7,94	0,51
64,57	87,61	8,48	0,54
51,95	96,09		

Ferner habe ich versucht, die Linien der Vorbanden zu Serien zu ordnen. Hier wächst die Schwierigkeit noch mehr. Häufig lassen sich die Serien gar nicht auf die Kanten zurückführen. Ich gebe im folgenden die Serien einer solchen Vorbande.

Vorbande.

Serie A_1.

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
3783,59	2642,99	0,37	
83,07	43,36	0,86	0,49
81,84	44,22	1,36	0,50
79,89	45,58	1,84	0,48
77,26	47,42	2,37	0,53
73,89	49,79	2,89	0,52
69,77	52,68	3,43	0,54
64,90	56,11	3,95	0,52
59,31	60,06		

Serie B_1.

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
3776,46	2647,98	2,39	
73,06	50,37	2,85	0,46
69,01	53,22	3,27	0,42
64,36	56,49	3,74	0,47
59,07	60,23	4,23	0,49
53,11	64,46	4,68	0,45
46,53	69,14	5,15	0,47
39,31	74,29		

Serie A_2.

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
3780,34	2645,26	0,32	
79,89	45,58	0,77	0,45
78,79	46,35	1,25	0,48
77,01	47,60	1,71	0,46
74,57	49,31	2,18	0,47
71,47	51,49	2,66	0,48
67,68	54,15	3,16	0,50
63,21	57,31	3,65	0,49
58,04	60,96		

Serie B_2.

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
3777,81	2647,04	1,53	
75,62	48,57	1,96	0,43
72,83	50,53	2,44	0,48
69,36	52,97	2,90	0,46
65,24	55,87	3,38	0,48
60,46	59,25	3,86	0,48
55,01	63,11	4,36	0,50
48,87	67,47	4,85	0,49
42,06	72,32	5,29	0,44
34,67	77,61		

Serie C_2.

λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
3777,51	2647,25	1,64	
75,17	48,89	2,10	0,46
72,18	50,99	2,56	0,46
68,54	53,55	3,02	0,46
64,25	56,57	3,49	0,47
59,31	60,06	4,00	0,51
53,67	64,06	4,46	0,46
47,40	68,52	4,95	0,49
40,46	73,47	5,35	0,40
32,99	78,82		

Schließlich habe ich noch die Bande $\lambda = 4395{,}72$ ausgemessen und auf ihre Struktur geprüft. Da sie aber dasselbe gesetzmäßige Bild liefert wie die obigen Hauptbanden, so verzichte ich darauf, die Messungen zu veröffentlichen.

Aus allen oben angeführten Serien ergibt sich dieselbe Gesetzmäßigkeit: Eine Zeitlang bleiben die zweiten Differenzen konstant, dann beginnen sie allmählich, aber dauernd zu wachsen.

Jedenfalls zeigen die Zahlen, daß von einer auch nur angenäherten Gültigkeit des ersten Deslandresschen Gesetzes keine Rede sein kann

Ehe ich auf die Prüfung des dritten Gesetzes eingehe, mögen die Kanten, soweit sie als solche mit einiger Sicherheit angesprochen werden konnten, in einer Tabelle Platz finden.

Eder u. Valenta	Hagenbach u. Konen	Stark	Huff	Liese λ	Liese $\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Bemerkungen
				5621*)	1779	
			5570			
			4850			
		4598,2				
		4530,3				
				4519,01?	2212,87	
				4517,65	2213,54	
α 4517,1						
β 4514,3						
α {4396,3				4395,72	2274,94	
4395,0						
				4395,64	2274,98	
β {4393,2	4393			4392,78	2276,46	
4392,6	4390					
4391,5						
		4282,3				
α {4218,9	4218			4218,80	2370,34	
4218,3						
				4214,76	2372,61	
β 4214,1	4213			4213,98	2373,05	
				4051,97?	2467,94	Vorbande
		4032,8				
		4024,2				
α {4017,5	4018			4017,35	2489,20	
4017,1						
β {4012,0				4012,10	2492,46	
4011,6	4011			4010,89	2493,21	
				3783,59	2642,99	Vorbande
				3780,34	2645,26	„
α {3728,6	3729			3728,49	2682,05	
3728,0						
β 3721,4	3722			3722,75	2686,19	
				—	—	Neue Bande, Kante nicht erkennbar

*) Gemessen zwischen den Hg-Linien $\lambda = 5769{,}6$ und $\lambda = 5460{,}7$ als Normalen.

Fortsetzung von Seite 29.

Eder u. Valenta	Hagenbach u. Konen	Stark	Huff	Liese λ	Liese $\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Bemerkungen
				—	—	Vorbande, Kante nicht erkennbar
		3593,1				
		3524,5				
α 3500,1	3500			3500,36	2856,85	
β 3495,0	3495			3494,73	2861,45	
		3479,9				
		3447,9				
		3427,5				
		3405,5				
				—	—	Vorbande, Kante nicht erkennbar
α 3274,5				3274,18	3054,20	
				3274,07	3054,30	
β 3268,1				3268,52	3059,49	
				3199,99	3125,01	
				3195,63	3129,27	
				3058,69	3269,37	Schwänze
				2984,93	3350,16	Schwänze
				2949,84	3390,01	Schwänze

Da viele Kanten auf einer photographischen Aufnahme am kleinen Gitter ausgemessen wurden, so dürfte deren mutmaßlicher Fehler $\pm$ 0,1 A. betragen.

Ich habe auch hier versucht, die Kanten zu Serien zu ordnen, aber trotz großer Mühe ohne Erfolg. Es scheint doch, daß erst der noch fehlende Teil des Spektrums hinzukommen muß, um ein befriedigendes Bild der Gesetzmäßigkeiten zu liefern.

Die Deslandresschen Gesetze haben sich wohl bei allen bisher untersuchten Spektren nur als erste Annäherung an den wirklichen Verlauf der Serien ergeben. Der Bau der Bandenspektra ist eben viel verwickelter, als es dieses einfache Gesetz zum Ausdruck bringt.

In jüngster Zeit ist nun eine Arbeit veröffentlicht worden, die zum ersten Male den beachtenswerten Versuch darstellt, auch den Bau der Bandenspektra rein theoretisch zu erklären und zu begründen. Ich meine die in dem Nachlaß des für die Wissenschaft leider allzufrüh verstorbenen Schweizers W. Ritz[16]) gefundenen Skizzen über die Entstehung der Bandenspektra. W. Ritz ist bereits rühmlichst bekannt durch seine Formel für Linienspektra,[17]) die alle Verhältnisse dieser Spektren genau wiedergibt. W. Ritz denkt sich bekanntlich zur Ableitung dieser Formel das Atom aus Stäbchen

bestehend, die an den Enden mit Elektronen besetzt sind. Je eins um das andere dieser Stäbchen rotiert um seine Achse, so daß also das Atom abwechselnd magnetische und unmagnetische Stäbchen enthält, die sich zu einem langen Stabe, eben das Atom, zusammenfügen. Durch eine einfache Modifikation dieser Annahmen kommt er dann zu einer Formel für Bandenspektra, indem er sämtliche Stäbchen rotieren läßt. Er erhält so die Formel:

$$v = \frac{\varepsilon H}{\mu}\left(1 + \frac{m^2 k^2}{4} - \frac{m^4 k^4}{16} + \ldots\right)$$

$$\text{wo } k^2 = \frac{4 \pi^2 a^2}{2^4 H^2 \alpha^2}.$$

Dabei ist ε = Ladung eines Elements,
H = Intensität des magnetischen Feldes,
α^2 = Spannung der ringförmigen Kette.

Dies läßt sich in der Form schreiben:

$$v = a + b m^2 - c m^4.$$

Läßt man das letzte Glied weg, so erhält man die Deslandressche Formel.

Seine Annahmen führen aber noch zu einem weiteren interessanten Ergebnis. Nach W. Ritz' Ansicht sollen sich die das Atom bildenden Stäbchen zu einem Ring zusammenschließen, weil sonst die Linien einer Bande sich gegen das Ende zu verdoppeln müßten. Nun kennen wir aber in der Tat Bandenspektra, deren Linien anfangs einfach sind, die sich aber in ihrem weiteren Verlauf in zwei Linien spalten. Bisher galt als Erklärung, daß die Dispersion unserer großen Gitter nicht ausreiche, um eine vollständige Auflösung dieser Linien zu erreichen. Nach W. Ritz hätten wir uns also in diesem Falle das Atom als aus einem langen Stabe bestehend vorzustellen.

Ich habe nun versucht, die Formel an Hand einer willkürlich herausgegriffenen Serie zu prüfen. Zum Vergleich setze ich die Werte der nach der Deslandresschen Formel berechneten Schwingungszahlen hierher. Die letzteren Zahlen sind einmal dadurch gewonnen, daß aus drei Gleichungen die Unbekannten a, b und m berechnet wurden; ein zweites Mal, indem die Anfangskante a als bekannt betrachtet und nur b und m bestimmt wurden. In diesem Falle schmiegen sich die erhaltenen Werte besser den gemessenen an. Ich beabsichtigte ursprünglich, dieselbe doppelte Berechnung

auch für die Ritzsche Formel durchzuführen. Die Rechnung mit dieser Formel erweist sich jedoch als so umständlich und zeitraubend, daß ich mich mit dem ersten der oben genannten Fälle begnügen mußte.

λ gemessen	λ berechnet a) nach Deslandres $a = 2373,38$; $b = 0,181515$; $n = 13,73$	$b = 0,178433$; $m = 13,92$	b) nach Ritz $a = 2373,01$; $b = 0,161138$; $c = -0,000042915$; $m = 17,27$
2373,05	2373,38	2373,05	2373,01
73,28	73,56	73,23	73,17
73,85	74,11	73,76	73,66
74,74	75,01	74,66	74,46
75,96	76,28	75,90	75,60
77,52	77,92	77,51	77,07
79,42	79,91	79,47	78,87
81,66	82,27	81,79	81,01
84,24	85,00	84,47	83,50
87,20	88,08	87,50	86,34
90,51	91,53	90,89	89,55
94,20	95,34	94,64	93,14
98,28	99,52	98,74	97,10
2402,74	2404,06	2403,21	2401,47
07,62	08,96	08,02	06,24
12,93	14,22	13,20	11,44
18,69	19,85	18,73	17,07
24,91	25,84	24,62	23,16
31,62	32,19	30,86	29,72
38,88	38,91	37,46	36,77
46,72	45,99	44,42	44,33

Wie aus vorstehender Tabelle ersichtlich, gibt die Ritzsche Formel auch nicht genau den Verlauf der Serien wieder. Vielleicht bessert sich die Annäherung, wenn man andere Glieder der Serie zur Berechnung auswählt. Im allgemeinen aber wird das Bild wohl dasselbe bleiben. Das Anwachsen der Glieder geht zu rasch vor sich. Die berechneten Werte bleiben dauernd hinter den gemessenen zurück. Hieraus aber ein völlig ablehnendes Urteil über den Wert der Formel zu fällen, halte ich für verfehlt. Wahrscheinlich wird sie bei anderen längeren Banden bedeutend bessere Resultate ergeben, und die Untersuchung dieser bleibt abzuwarten, ehe ein endgültiges Urteil über sie möglich sein wird.

Zum Schluß bleibt mir noch die angenehme Pflicht, Herrn Geheimrat Prof. Dr. H. Kayser für das freundliche Entgegen-

kommen und die guten Ratschläge, mit denen er meine Arbeit unterstützte, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Desgleichen danke ich Herrn Privatdozenten Dr. Grebe für gelegentliche Unterstützung.

Literatur und Anmerkungen.

1) H. W. Vogel, Über die Spektra des Wasserstoffs, Quecksilbers und Stickstoffs. Berliner Berichte 1879. 586—604.

2) J. M. Eder und E. Valenta, Über die verschiedenen Spektren des Quecksilbers. Denkschrift. Wiener Akad. **61.** 401—430. 1894. — Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 128—160; im Auszuge: Wiedem. Ann. **55.** 479 bis 502. 1895.

3) A. Kalähne, Über die Spektra einiger Elemente bei der stetigen Glimmentladung in Geißlerschen Röhren und die Abhängigkeit der Lichtstrahlung von Stromstärke und Druck. Wiedem. Ann. **65.** 815—848. 1898.

4) W. B. Huff, The Spectra of Mercury. Astrophys. Journ. **XII.** (2) 103 bis 119.

5) A. Hagenbach u. H. Konen, Über das Emissionsspektrum des Quecksilbers in Geißlerröhren. (Mit 5 Abbildungen.) Zeitschr. f. wiss. Photographie **I.** 342—346. 1903.

6) A. Hagenbach u. H. Konen, Atlas der Emissionsspektra der meisten Elemente. Jena 1905. Tafel VII. Nr. 67.

7) J. Stark, Über zwei Linienspektra des Quecksilbers. Annalen der Physik. **IV.** Folge 16. 490—515. 1905.

8) E. Warburg, Über eine Methode, Natriummetall in Geißlersche Röhren einzuführen und über das Kathodengefälle bei der Glimmentladung. Ann. d. Phys. u. Chemie. Neue Folge. **XL.** 1—17. 1890.

9) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Entladungserscheinungen in verdünnten Metalldämpfen. Wiedem. Ann. **57.** 454—458. 1896.

10) Vergl. 3)

11) O. Lummer, Demonstration eines neuen Quecksilberlinienspektrums. Jahresberichte der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur. 1907. II. Abt. Naturw.-Sekt. S. 2—4.

12) Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. Paris. 1874.

13) G. Ciamician, Über die Spektren der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen. Sitzungsberichte d. Akademie d. Wissenschaften. Math. naturw. Klasse. **LXXVI.** 499—517. 1877.

14) Ich möchte nicht verfehlen, Herrn Prof. A. Pflüger für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir stets seine Apparate zur Verfügung stellte, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

15) l. c.

16) P. Weiss, Une idée de Walther Ritz sur les spectres de bandes. C. R. **152.** 585—588. 1911.

17) W. Ritz, Magnetische Atomfelder und Serienspektren. Ann. d. Phys. **25.** 660—696.

H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **II. V.**

Eisen als Bezugsspektrum für Wellenlängenbestimmungen.

Von

Ludwig Glaser.

Mit 1 Tafel.

Auf dem IV. Kongreß der International Union for Cooperation in Solar Research auf dem Mount Wilson, Kalifornien, ist im Jahre 1910 beschlossen worden, daß eine ausgewählte Zahl von Eisenlinien nach dem Vorschlage von Fabry, Perot, Buisson u. a. als Bezugsnormalien zweiter Ordnung (sog. „secondary standards") für Wellenlängenbestimmungen nach der neuen 1907 von der International Union for Cooperation in Solar Research definierten Ångströmeinheit dienen sollen. — Die Grundlage der neuen sogenannten internationalen Ångströmeinheit (abgekürzt: I. Å.) ist die Wellenlänge der roten Cadmiumlinie, die mit 6438. 4896 Å.-E. [1]) für trokene Luft bei 76 cm Quecksilbersäule von Fabry u. a. bestimmt worden ist. Aus diesen Normallinien sollten die Wellenlängen von Bezugsnormalien dritter Ordnung (sog. „tertiary standards") in möglichst vielen Laboratorien, die über Konkavgitter höherer Güte verfügen, ermittelt werden. Dieser Arbeit hat sich als erster Professor Kayser [2]) in Bonn unterzogen, der bereits auf dem Kongreß 1910 eine fertige Liste dieser Eisenlinien von $\lambda\lambda$ 4118 · 553—6494 · 994 vorlegte. Diese Messungen sind mit kleinen Fehlern behaftet, da das Gitterspektrum in weiten Grenzen als streng normal angesehen wurde,

während dies tatsächlich nicht der Fall ist. Nachgewiesen wurde dies von Goos, der auch später die zweite Messungsreihe im Eisenspektrum von Normalien dritter Ordnung veröffentlichte. Auch die Dissertation von Papenfus (Münster, s. a. Zeitschr. f. wiss. Phot. IX. 1911. 332—346, 349—360) gibt Messungen von Normalien dritter Ordnung in den Wellenlängengebieten von $\lambda\lambda$ 6065 · 493 bis 6678 · 008 und $\lambda\lambda$ 4076 · 641 ÷ 4375 · 935. Schließlich wurde noch neuerdings eine Arbeit von St. Johns und Ware über Messung tertiärer Standards veröffentlicht [3]).

Keiner dieser Beobachter macht nähere Angaben über das von ihm angewandte Eisen. In der Liste von Kayser sowohl als der von St. Johns und Ware finden sich eine Reihe von Nickel- und Manganlinien. Dies läßt darauf schließen, daß sie Handelseisen angewandt haben. Interessant ist es auch von diesem Gesichtspunkt aus, daß die beiden großen Atlanten des Eisenspektrums, der von Kayser und Runge und der von Fabry und Buisson in vieler Beziehung voneinander abweichen.

Kayser und Runge's Atlas zeigt z. B. die Kupferlinien sehr stark, der Atlas von Fabry und Buisson schon wesentlich schwächer. Fabry und Buisson geben an, daß sie Handelseisen benutzt haben. „Wir haben nicht danach gestrebt ein Eisenspektrum ohne jede Verunreinigung zu erhalten. Die stärksten fremden Linien sind die des Mangans. Zwei von ihnen befinden sich unter den Normalen, in einer Region, wo die Eisenlinien sehr schwach sind. Die Gegenwart von Manganlinien daselbst ist nützlich. Man kann sie sicherlich in jedem Eisen wiederfinden.

Man findet gleichzeitig aber mit geringerer Intensität die stärksten Linien von Chrom, Nickel, Aluminium, Kupfer, Kohlenstoff und Calcium (Spuren). Mit Ausnahme der Manganlinien findet sich der größere Teil dieser Verunreinigungen nur an dem negativen Pol des Bogens (siehe z. B. die Chromlinie bei 3593,5) und dies nur, wenn die beiden Elektroden identisch sind.“

Neuerdings hat Goos die Fortsetzung seiner oben erwähnten Arbeiten veröffentlicht und benutzte in dem Gebiete bei 5800 Elektroden aus Eisen und Nickel. Seine Versuchsanordnung war ziemlich einfach. Er stellte sich die Nickelelektrode her dadurch, daß er einen Nickeldraht in die Eisen-Bogenflamme hielt und so ein Kügelchen von Nickel auf die eine Eisenelektrode aufschmolz. Er erhielt so Differenzen der Wellenlängen, die bei den Nickellinien besonders stark hervortraten.

In dem 3. Abschnitt der Vorschläge der Internationalen Wellenlängenkommission wird vorgeschlagen, daß in der Nähe von 5800, wo die Zahl und die Ausbildung der Eisenlinien nicht zufriedenstellend ist, Baryumlinien[4]) als Ersatzstandards zu verwenden. Fabry und Buisson geben für dieselbe Region Nickellinien. Die Anwendung von Nickellinien scheint zweckmäßig zu sein, da sich häufig in Handelseisen Spuren von Nickel finden, die einige Zehntel Prozent erreichen können. So z. B. gibt Kayser in seiner Liste der Eisenlinien die stärksten Nickellinien.

Während einer Untersuchung des Spektrums des Mangans in dem grünen und orangen Teil wandte ich gewöhnliche Eisenelektroden zur Erzeugung des Bezugspektrums an, fand aber, daß diese die Nickellinien nicht zeigten. Da sich diese Tatsache bei der Auswertung der Wellenlänge infolge der ziemlich großen Dispersion unliebsam bemerkbar machte, möchte ich an dieser Stelle einige Bemerkungen, Vorschläge über die Anwendung von Eisen zu Bezugszwecken bei Wellenlängenbestimmungen machen.

Man kann nicht ohne weiteres annehmen, wie Prof. Kayer es in der obig erwähnten Abhandlung tut, daß jedes Handelseisen Nickel enthält. Handelseisen würde nur Nickel enthalten, wenn es aus nickelhaltigen Erzen erschmolzen wäre. Da bei den späteren Prozessen Nickel nicht mit entfernt wird, im Gegenteil sich sogar relativ anreichert, so kann man es regelmäßig in Eisensorten spektroskopisch finden, die aus Erzen hergestellt worden sind, deren Möller zum großen Teil aus Magneteisenstein oder ausländische z. B. spanischen Roteisenstein beziehungsweise Kiesabbränden bestand. Auf der andern Seite kann man in Eisensorten, das aus z. B. Minetten hergestellt wird — das geschieht in Deutschland, Frankreich und Belgien zum großen Teil — kaum Nickel nachweisen, da gewöhnlich diese Erze selbst nicht einmal Spuren von Nickel führen. Die Eisenstäbe, die ich seinerzeit verwandte, waren Eisenstäbe englischen Ursprungs. Da in England in vielen Hütten vornehmlich tonige Eisenerze, die kein Nickel erhalten, zur Verhüttung kommen, konnte man kaum in englischem Eisen Nickel vermuten. Um jedoch gute Bezugswellenlängen zu erhalten, entschloß ich mich später zur Verwendung von 25 $^0/_0$ igem Nickelstahl überzugehen. Dieser zeigt die Eisenlinien sehr gut und hat den Vorteil, daß er nicht annähernd so leicht oxydiert, wie gewöhnliches Eisen, da ja die Affinität von Nickel zu Sauerstoff kleiner ist, als die von Eisen zu Sauerstoff und sich dies auch in den Eisenlegierungen bemerkbar macht. Man vermeidet

so die ungemein störenden Eisenoxydbanden im orangen Teil des Spektrums bis zu gewissem Grade. Der weitere Vorteil der Anwendung von Nickelstahl ist noch darin zu suchen, daß er in manchen Wellenlängengebieten das Eisenspektrum vorzüglich ausgleicht. In bezug auf die Zahl von Linien z. B. erscheint eine größere Anzahl von Linien im Ultraviolett, selbst bei kurzen Belichtungszeiten. Es haben Exner und Haschek für ihre Wellenlängenuntersuchungen Nickellinien als Standards verwendet. In der Nähe von 4700—5000 erscheint auch eine Anzahl scharfer Nickellinien, die man leicht als Standards an Stelle der dort spärlich vertretenen Eisenlinien benutzen kann.

Nicht zu empfehlen ist die Anwendung des 25 %igen Nickelstahles in dem an Eisenlinien sehr reichen Teile, da es bei der Identifikation der Eisenlinien möglicherweise zu Verwechselungen mit nahe gelegenen Nickellinien kommen könnte. Doch gilt dies nur für mittlere Dispersion. Bei größerer Dispersion dürfte dieses Bedenken fortfallen.

Die vorzügliche Brauchbarkeit des 25 %igen Nickelstahles fand ich bei einer photographischen Durchmusterung einer großen Zahl von Eisen- und Stahlproben, deren Zusammensetzung bekannt war. Die Untersuchung wurde im Sommer 1911 mit einem 10 Fuß Konkavgitter (= 305 cm Radius) in der ersten Ordnung in den Wellenlängengebieten von $\lambda\lambda$ 5000 ÷ 3400 durchgeführt. Dies Instrument ist in dem von Prof. A. Fowler F. R. S., F. R. A. S. etc. geleiteten spektroskopischen Laboratorium des Imperial College of Sciene und Technology, South Kensington, London nach Angaben von A. Eagle B. Sc., A. R. C. S. aufgestellt[5]). Teils wurden auch einige Aufnahmen mit einem Hilger-Quarzspektrographen hergestellt, die in kurzer Zeit einen guten Überblick über das gesamte Spektrum von $\lambda\lambda$ 7000 — 2000 bzw. 1900, besonders aber dessen ultravioletten Teil gaben. Diese Untersuchungsreihe wurde durch das freundliche Entgegenkommen der Firma A. Hilger Ltd., London, ermöglicht, die liebenswürdig einen Quarzspektrographen (siehe Liste Nr. E. A. Größe c) in ihrem Laboratorium zur Verfügung stellte. Dieser Typus eines Quarzspektographen zeigte sich im Laufe der Arbeit besonders geeignet zur Anwendung für technische qualitative Analysen. Über diese Ergebnisse hoffe ich bald berichten zu können.

Für die Betrachtung vorliegender Frage sind die Spektrogramme der Nickelstähle und des Nickels von Bedeutung. Zur Verwendung

gelangten zwei Proben von Nickelstählen, ein 5 % iger Nickelstahl und ein 25 % iger Nickelstahl.

Die Analysen der Proben sind die folgenden:

	5 % iger Ni-Stahl	25 % iger Ni-Stahl
C	0,15	0,41
Si	0,15	0,30
Mn	0,29	0,60
Ni	5,05	25,20

der Rest ist Eisen.

Nach meinen Aufnahmen möchte ich dem 25 %igen Nickelstahl den Vorzug geben, da hier die Nickellinien schneller und zahlreicher erscheinen, besonders im Ultraviolett und da sich der Stahl lange nicht so schnell oxydiert wie der 5 %ige Nickelstahl. Durch den Gehalt an 25 % Ni wird schon die Farbe des Bogens stark beeinflußt, und zwar ist sie deutlich blaugrün, während die des reinen Eisenbogens mehr bläulich ist.

Die von mir angewandten Elektroden hatten einen Durchmesser von 18 mm und waren zur Aufnahme in eine sehr weitgehend regulierbare Bogenlampe entsprechend abgedreht. Die angewandten Spannungen waren 110 und 220 Volt. Das Bogenbild wurde mit einer achromatischen Linse auf den Spalt geworfen. Zur leichten Orientierung in dem Spektrum der Stähle wurde das Nickelbogenspektrum mit Hilfe von Würfelnickel (99 % Ni, 0,13 % C, Spuren P, 0,10 % Cu) aufgenommen und ihm ein Vergleichsspektrum von reinem Schmiedeeisen beigegeben. Das angewandte Nickel erwies sich außerdem als eisen- und alkalihaltig, wie nach seinem Herstellungsprozeß zu erwarten war. Es ist dasselbe Nickel, das viel zur Herstellung von Nickelstahl Verwendung findet. Wellenlängenangaben und eine Besprechung des Einflusses von Silicium, Mangan, Wolfram, Molybdän, Titan, Chrom und Vanadium in verschiedenen Mengen auf das Spektrum des Eisens werde ich bald folgen lassen.

Zum Schluß erübrigt sich nur noch die Besprechung der Figurentafel. I ist das Bogenspektrum von Nickel mit beigefügten Eisenbogen. II ist das Bogenspektrum des 5 %igen Nickelstahles. III ist das Bogenspektrum des 25 %igen Nickelstahles. I bis III sind Spektren erster Ordnung (Dispersion 1 mm = ∼ 5,5 Å.-E.) IV. ist der orange und rote Teil des gewöhnlichen Eisenspektrums

erster Ordnung mit dem übergelagerten, glasdurchlässigen Teil des Ultravioletts zweiter Ordnung von $\lambda\lambda$ 3650 ÷ 3300 (Dispersion 1 mm = 2,7 Å.-E.). V ist das Spektrum des Würfelnickels. D_1 und D_2 und die dazwischengelegene Nickellinie sind gut sichtbar. VI a Spektrum des 25 %igen Nickelstahles und VI b Spektrum des Würfelnickels mit Hilgerschen Quarzspektrographen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Prof. A. Fowler F. R. S., F. R. A. S. an dieser Stelle für die Förderung meiner Studien und Arbeiten am Imperial College of Science and Technology, für die vielen Anregungen und sein freundliches Entgegenkommen meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch meinem lieben Vater möchte ich für das meinen spektroskopischen Arbeiten stets entgegengebrachte Interesse meinen herzlichsten Dank sagen. Durch seinen Rat wurden mir die Arbeiten erleichtert und durch seine vielfache Unterstützung erst ermöglicht.

Kgl. Technische Hochschule, Breslau.

(Eingegangen 8. Oktober 1912.)

Anmerkungen.

1) Michelson hatte diese Linie zu 6438·4722 Å.-E. bestimmt.

2) Zeit. f. wiss. Phot. **9.** 173—185. 1911.

3) Astrophys. Journal 14—53. 1912.

4) Contributions from the Mount Wilson Solar Observatory No. **61.**

5) Ca- und Li-Linien werden von Eder und Valenta, bei ihren neuerlichen Untersuchungen über die Bogenspektren im sichtbaren Bezirk angewandt.

6) Astrophys. Journal 120. 1910, auch Z. f. Wiss, Phot. **10.** 137—165. 1912, siehe auch The Equipment of the Spectroscopic Laboratory of the Imperial College of Science and Technology by A. Fowler F. R. S. Proc. Phys. Soc. London vol. **XXIV** Part. **III.** April 15. 1912.

Der Ausnutzungsfaktor der Lichtenergie.

Von

Fritz Weigert.

Mit einer Figur.

Der chemische Ausnutzungsfaktor der Lichtenergie ist eine der wichtigsten Größen, welche bei der wissenschaftlichen Behandlung photochemischer Prozesse zu betrachten sind. Ihre quantitative Bestimmung bedeutet eine Erweiterung des Grotthusschen Absorptionsgesetzes. Der Wert ist für die Photochemie von ähnlicher Bedeutung, wie das Faradaysche Gesetz für die Beziehungen zwischen elektrischer Energie und chemischer Wirkung. Da das letzte Ziel der Erforschung einer photochemischen Reaktion ihre Zerlegung in rein photochemische und chemische Teilvorgänge ist, so kann bei Kenntnis der Beziehungen des chemischen Ausnutzungsfaktors der Lichtenergie zur Wellenlänge des Lichtes, zur Körpertemperatur des reagierenden chemischen Systems und zu anderen Faktoren bei den photochemischen Teilvorgängen, und bei Kenntnis der rein chemischen Kinetik der chemischen Teilprozesse der Gesamtvorgang in allen Teilen als klargestellt gelten.

Die vorliegenden experimentellen Bestimmungen dieser Größe erlauben jedoch bis jetzt noch keine einfache Übersicht über ihre physikalische Bedeutung und wie schon häufiger betont worden ist, ist die noch nicht experimentell genügend durchgeführte Zerlegung der zu untersuchenden photochemischen Gesamtreaktion hieran schuld. Die chemische Umwandlung der Lichtenergie äußert sich immer in einem Zuwachs der freien Energie des chemischen Systems. Da aber stets ein rein chemischer Teilprozeß in der beobachteten photochemischen Gesamtreaktion enthalten sein kann, bei welchem die freie Energie des Systems abnimmt, so folgt, daß der direkt zu beobachtende Zuwachs an freier Energie während der Lichtreaktion nur eine untere Grenze für den gesuchten Wert des Ausnutzungsfaktors darstellt.[1])

Um einen Überblick über das bis jetzt vorliegende experimentelle Material zu erhalten, das zur Berechnung des Ausnutzungsfaktors dienen kann, seien die Zahlenwerte hier zusammengestellt.



Schon Bunsen und Roscoe[2]) glaubten, daß die Messung der sogenannten photochemischen Extinktion bei der Vereinigung des Chlorknallgases zur Bestimmung der chemischen Umwandlung der Lichtenergie zu verwerten sei. Spätere Untersuchungen, besonders die von Burgess und Chapman,[3]) haben jedoch gezeigt, daß die photochemische Extinktion überhaupt nicht immer zu beobachten ist, also nicht als etwas Typisch-photochemisches zu betrachten ist. Wie ich an anderer Stelle[4]) gezeigt habe, sind die eigentlichen katalytischen Lichtreaktionen, deren typischer Vertreter die Chlorknallgasvereinigung ist, ungeeignet zur Bestimmung der quantitativen Beziehungen zwischen chemischer Energie und Lichtenergie, da sie von zufälligen Beeinflussungen abhängen können. Dagegen sind die arbeitspeichernden und die chemisch gekoppelten arbeitleistenden photochemischen Reaktionen prinzipiell dazu geeignet, immer unter der stillschweigenden Voraussetzung, daß sie in ihren einzelnen Teilen chemisch aufgeklärt sind.

Die ersten Versuche zu einer zahlenmäßigen Bestimmung des Ausnutzungsfaktors in einer arbeitspeichernden Reaktion machte Pfeffer,[5]) indem er die Strahlungsenergie der Sonne pro Sekunde und Quadratzentimeter bestrahlte Oberfläche in Kalorien ausdrückte und mit dieser die Verbrennungswärme einer Stärkemenge verglich, die in derselben Zeit durch den Assimilationsprozeß gebildet war. Pfeffer nahm an, daß diese Wärmemenge durch Umwandlung aus dem Licht bei der Assimilation aufgespeichert war, was nicht streng, in diesem Fall aber annähernd richtig ist. Er fand so einen Ausnutzungsfaktor von etwa 0,7 %.

Experimentell ist die Frage in neuerer Zeit von H. T. Brown[6]) in bedeutend exakterer Weise in Angriff genommen worden, indem er nicht die totale Lichtstrahlung zum Vergleich heranzog, sondern nur den für die photochemische Wirkung allein in Betracht kommenden Teil berücksichtigte, der von der gefärbten Chlorophyllsubstanz absorbiert wurde. Er maß die Kohlendioxydmenge, die von dem assimilierenden Blatte in einer bestimmten Zeit aufgenommen wurde und berechnete die ihr entsprechende Menge einer Hexose, deren Verbrennungswärme = 3760 cal. pro Gramm angenommen wurde. 1 ccm CO_2 entspricht demnach 5,02 cal. umgewandelter Lichtenergie. Hierbei konnte die sehr wichtige Beobachtung gemacht werden, daß die assimilatorische Wirkung des Lichtes innerhalb ziemlich weiter Grenzen unabhängig von der Lichtintensität war. Es hat dies seinen Grund darin, daß unter ge-

wöhnlichen Umständen die Strahlenarten, welche die Assimilation bewirken, weit im Überschuß vorhanden sind, und daß das Tempo des gemessenen Vorgangs nur durch die Diffusion der Kohlensäure zu den Assimilationszentren des Blattes bestimmt wird. So nimmt die Geschwindigkeit, proportional dem Partialdruck des Kohlendioxyds zu, und man kann bei konstantem CO_2-Gehalt der Luft die Lichtintensität durch rotierende Sektoren bis auf zirka den zwölften Teil schwächen, bevor eine merkliche Abnahme der Assimilation zu beobachten ist. Hieraus folgt, daß die Ökonomie der Ausnutzung des Lichtes bei der Umwandlung in chemische Energie mit abnehmender Lichtintensität wächst.[7])

Neben der Kohlendioxydaufnahme durch die grünen Blätter unter bestimmten Lichtverhältnissen maß Brown gleichzeitig die Intensität der Gesamtstrahlung mit empfindlichen thermoelektrischen Methoden. Es waren so alle Faktoren gegeben, um die Menge der durch die Assimilation chemisch aufgespeicherten Lichtenergie festzustellen.

Um einen Begriff über ihre absolute Größe zu erhalten, sei hier ein Beispiel wiedergegeben. Bei der Bestrahlung eines Blattes von Tropoeolum majus mit Sonnenlicht, das einem kalorischen Effekt von $0{,}5 \frac{\text{cal.}}{\text{cm}^2\ \text{Min.}}$ entsprach, wurden 0,00034 ccm CO_2 pro Quadratzentimeter Blattoberfläche und Minute aufgenommen. Diese Menge verringerte sich erst, nachdem die Helligkeit des Lichtes durch gleichmäßig absorbierende Schichten und durch rotierende Sektoren bis auf ein Zwölftel reduziert war. Die Lichtmenge entsprach dann einem Effekt von $\frac{0{,}041}{\text{cm}^2\ \text{Min.}}$ cal., wodurch der Grenzzustand angegeben wird, bei dem alle zur Photosynthese verwendbaren Strahlen auch hierzu dienen. Die 0,00034 ccm CO_2 entsprechen nach dem Vorhergehenden einer Absorption von $0{,}00034 \cdot 5{,}02 = 0{,}0017 \frac{\text{cal.}}{\text{cm}^2\ \text{Min.}}$, so daß unter diesen günstigsten Verhältnissen 4,1 % der Gesamtstrahlung in chemische Energie umgewandelt worden sind.

Nach dem Grotthusschen Absorptionsgesetz müssen die chemisch wirksamen Strahlen von der photochemisch reagierenden Substanz, in diesem Fall also dem grünen Chlorophyll, absorbiert werden. Dieser optisch von den Blättern absorbierte Anteil des weißen Lichtes wurde von Brown direkt bestimmt. Danach beträgt bei grünen Blättern verschiedener Pflanzen die vom Blatt zu-

rückgehaltene Lichtmenge zwischen 65 und 76% der gesamten auffallenden. Das überhaupt für die Photosynthese in Betracht kommende absorbierte Licht wird also zu etwa 6% chemisch ausgenutzt. Dieser Betrag wird jedoch noch bedeutend vergrößert, wenn man berücksichtigt, daß bei dem Durchgang durch ein Blatt nur ein Teil des Lichtes durch selektive Absorption in den grünen Pflanzenzellen verschwindet, während der bei weitem größere Teil durch Zerstreuung an dem Blattgerüst und durch rein thermische Absorption in Pflanzenteilen, die gar nicht an der Assimilationsarbeit beteiligt sind, verloren geht. Auch die quantitativen Verhältnisse hierfür wurden von Brown auf höchst geistreiche Weise durch Untersuchung von Blättern von Negundo aceroides ermittelt, welche Pflanze farblose (Albino) und grüne Blätter hat. Die Absorption beider Arten muß sich also durch den von der eigentlichen grünen Blattsubstanz absorbierten Bruchteil unterscheiden. Die mittels einer Rubensschen Thermosäule gemessene Durchlässigkeit der zwischen Glasplatten befestigten Blätter in weißem Licht ergab:

Durch Glas allein	100,0
„ „ und weißes Blatt . .	25,5
„ „ und grünes Blatt . . .	21,3

Daraus geht hervor, daß von dem gesamten auffallenden weißen Licht nur 4,2% von dem grünen Blattfarbstoff absorbiert werden.

Hieraus folgt die von Brown noch nicht erwähnte erstaunliche Tatsache, daß unter günstigen Umständen das von den grünen Farbstoffbestandteilen eines Blattes absorbierte Licht zu $\frac{4{,}1}{4{,}2} = 98\%$, also fast quantitativ, zur Leistung chemischer Arbeit verwendet wird. Zu diesen Berechnungen wurden allerdings Bestimmungen verwendet, die an verschiedenen Blattsorten ausgeführt waren, wodurch vielleicht der absolute Zahlenwert etwas verändert wird, die Tatsache der fast quantitativen Ausnutzung jedoch nicht.

Wir können demnach die lebende grüne Pflanze bei ihrer Arbeit im Licht als die idealste photochemische Maschine betrachten, die überhaupt denkbar ist.

Nicht ganz so hohe Zahlen für die Ökonomie der Lichtverwertung wie die Bestimmungen Browns liefern die Absorptionsmessungen am Chlorophyll von Timiriazeff,[8]) welche jedoch in-

sofern nicht direkt vergleichbar sind, weil die Bestimmungen nicht an der lebenden Pflanze ausgeführt wurden. Der Farbstoff einer bestimmten Blattoberfläche wurde quantitativ mit Alkohol extrahiert[9]) und die Absorption des weißen Sonnenlichtes in einem Rohr von demselben Querschnitt ermittelt. Sie wurde bei verschiedenen Blattarten zwischen 20 und 29 % gefunden. Die vorher berechnete Ausnutzung der gesamten strahlenden Energie von 4,1 % würde hiernach, auf die vom Chlorophyll allein absorbierten Strahlen bezogen, einer Ökonomie von 14—20 % entsprechen.

Abgesehen von der prinzipiellen Fehlerquelle, daß Wärmetönung und freie Energie in diesen Fällen nicht streng unterschieden sind, worauf von Baur[10]) hingewiesen worden ist, ist noch zu beachten, daß die Stärke nicht in dem Zustand im Blatte entsteht, wie sie bei der Bestimmung ihrer Verbrennungswärme im Kalorimeter zur Verwendung kommt.[11]) Es scheint jedoch nicht, als ob diese beiden Korrektionen das Resultat wesentlich modifizieren.

Eine theoretisch richtigere Methode zur Bestimmung des Ausnutzungsfaktors gibt Baur[10]) an, ohne jedoch alle nötigen Faktoren direkt zu messen. Es wird das Potential π einer Urano-Uranylsulfatlösung, das im Licht reversibel veränderlich ist, an Platinelektroden gemessen. Mittels des Temperaturkoeffizienten der Lichtpotentiale bei konstanter Belichtung läßt sich nach der Formel

$$\pi = q + T\frac{d\pi}{dt}$$

der molekulare Lichtinhalt q des lichtempfindlichen Systems berechnen. Da die experimentellen Bedingungen, besonders in bezug auf die das System treffende und absorbierte Sonnenstrahlung nicht genügend genau definiert sind, vergleicht Baur nur schätzungsweise die Strahlungsenergie und die als Lichtinhalt aufgespeicherte chemische Energie und findet, daß beide in der Größenordnung übereinstimmen.

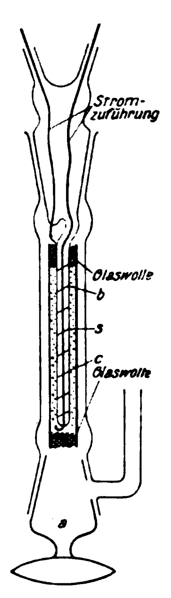
Ein besonders günstiger Fall zur experimentellen Bestimmung des Ausnutzungsfaktors der Lichtenergie bildet die von Luther und Weigert[12]) untersuchte unter Arbeitspeicherung im Licht verlaufende Polymerisation des Anthrazens zum Dianthrazen. Durch die energetischen Betrachtungen von Byk[13]) und von Weigert[14]) kann man die Dunkelgleichgewichtskonstante zwischen Anthrazen und Dianthrazen auf photochemischem Wege bestimmen, nachdem festgestellt[14]) worden war, daß die pro Zeiteinheit während der Be-

strahlung chemisch aufgespeicherte freie Energie dE unabhängig von den Versuchsbedingungen lediglich proportional der absorbierten Lichtenergie dL ist. Es gilt also die Beziehung $dE = KdL$. Auf diese Weise kann man die Zunahme der freien Energie thermodynamisch berechnen, wenn sich in einer Anthrazenlösung Dianthrazen im Licht bildet.

Da Byk auf Grund seiner elektrochemischen Theorie der photochemischen Prozesse einen Ausnutzungsfaktor in Betracht zog, der mit der Temperatur und der Konzentration des Anthrazens veränderlich ist, und da er ferner nur die gesamte in der verwendeten Kohlenbogenlampe benutzte elektrische Energie in Rechnung zog, kann der von ihm ermittelte Ausnutzungsfaktor von 0,1 % höchstens der Größenordnung nach als orientierende untere Grenze für den wahren Wert angenommen werden.

Um den von mir ermittelten Wert von 4,5 % für dieselbe Größe sicherer zu stellen, habe ich die Berechtigung der erwähnten photochemischen Methode zur Berechnung von Gleichgewichten und Umwandlungswärmen thermochemisch zu prüfen gesucht. Die molekulare Umwandlungswärme zwischen Anthrazen und Dianthrazen läßt sich ganz allgemein durch die kalorimetrische Verfolgung von Vorgängen ermitteln, welche von beiden Substanzen zu denselben Endprodukten führen. Der Vergleich der großen molekularen Verbrennungswärmen ist hierfür nicht geeignet, weil die Umwandlungswärme zu klein ist, um aus der Differenz genau genug ermittelt zu werden.[15]) Dagegen kann man die Differenz der molekularen Schmelzwärmen verwerten, da Dianthrazen beim Schmelzen in Anthrazen übergeht. Wenn man daher durch elektrische Heizung in einen Kalorimeter einmal Anthrazen und das zweite Mal Dianthrazen zum Schmelzen bringt, so mißt man durch die Temperaturerhöhung im ersten Fall die in der Heizvorrichtung verbrauchte Wattmenge, da der Anfangs- und Endzustand des Systems der gleiche ist, im zweiten Fall dieselbe Größe und außerdem noch die Umwandlungswärme Dianthrazen (fest) —➤ Anthrazen (fest). Die Versuche wurden in dem abgebildeten kleinen Glasapparat (siehe Figur) ausgeführt. Ich habe darüber schon gelegentlich einer Diskussionsbemerkung nach einem Vortrag von Roth,[16]) der dieselbe Methode allgemein zur Bestimmung von Umwandlungswärmen vorschlug, berichtet.[17]) Der Hahnschliff *a* an dem einen Ende des Rohres sollte ermöglichen, den Luftdruck im Innern des Rohres nach der Füllung zu erniedrigen. Die zu schmelzende Substanz *s* befand sich in dem

Zwischenraum zwischen Heizspirale *b* und innerem Glasrohr *c*, das mit Glaswolle lose verstopft war. Die elektrische Energie wurde durch Messung der Spannung an den Enden des Platin-Heizdrahtes mit einem geeichten Voltmeter und durch Ermittelung der Anzahl Coulombs in einem gleichzeitig in den Stromkreis eingeschalteten Silbercoulometer gefunden.



Die Spannung wurde dadurch annähernd konstant gehalten, daß der Heizkörper und das Coulometer ohne weitere Vorschaltwiderstände an eine Akkumulatorenbatterie von sechs Zellen mit großer Kapazität angeschlossen war. Die mittlere Spannung wurde durch das Integral der Zeit-Spannungskurve erhalten, die nur sehr wenig von einer Geraden abwich.

Die Bestimmungen wurden in dem im Wasserkalorimeter befindlichen Apparat so durchgeführt, daß zuerst Dianthrazen geschmolzen wurde, und die Temperaturerhöhung und Wattmenge bestimmt wurde, dann wurde das entstandene Anthrazen ein- oder zweimal ebenso behandelt, ohne das Kalorimeter auseinander zu nehmen, wodurch man durch elektrische Eichung den Wasserwert bei diesem Versuch erhielt.

In der folgenden Tabelle sind drei derartige Versuche zusammengestellt:

	I	II	III
g Dianthrazen	0,778	0,689	0,630
1. Erhitzung: Temp.-Erhöhung .	0,4854°	0,5152	0,4792
g Ag im Coulometer	0,8300	0,8427	0,8164
Mittlere Spannung in Volt . .	9,77	10,31	9,86
2. Erhitzung: Temp.-Erhöhung .	0,4752°	0,4968	0,4622
g Ag im Coulometer	0,8214	0,8330	0,8069
Mittlere Spannung in Volt . .	9,84	10,14	9,66
Wasserwert in cal.	3634	3632	3616
Verbrauchte elekt. Energie . Bei der 1. Erhitzung in cal. .	1733	1856	1720
Kalorimetrisch gemessene Wärme	1764	1872	1733
Differenz	31	16	13
Umwandlungswärme pro Mol. .	15000	8300	7300

Da beim Schmelzen des Dianthrazens die kalorimetrisch gemessene Wärmemenge größer war, als die hineingeschickte elektrische Energie, so war die Umwandlung von festem Dianthrazen in festes Anthrazen mit einer positiven Wärmetönung verknüpft. Auf dem gänzlich unabhängigen photochemischen Wege waren für diese Größe + 20000 cal. berechnet worden, ein Wert, der allerdings größer ist, als der Mittelwert + 10000 cal. der thermochemischen Bestimmungen. Dem Vorzeichen ist jedoch Übereinstimmung vorhanden, was offenbar als eine Stütze für die Berechtigung der thermodynamisch - photochemischen Grundannahmen aufzufassen ist.[18]) Zur Bestimmung des Ausnutzungsfaktors der Lichtenergie bei der Anthrazen-Polymerisation wurde die Zunahme des Systems an freier Energie auf die schon früher beschriebene photochemische Weise für eine bestimmte Bestrahlungsart und Dauer berechnet. Zur Ermittlung der gesamten von Anthrazen absorbierten Lichtenergie wurde das früher von mir beschriebene[19]) Strahlungskalorimeter verwendet, welches gestattete, die vom Anthrazen allein absorbierte Lichtenergie unter den Bedingungen des photochemischen Versuchs zu messen. Unter Berücksichtigung der Fehlerquellen kann man annehmen, daß der Ausnutzungsfaktor von 4,5 % wahrscheinlich in der Einheit richtig ist.

Vor kurzem ist eine Untersuchung von Wigand[20]) über die umkehrbare Lichtreaktion des Schwefels erschienen, in der zum Schluß eine Berechnung des Ausnutzungsfaktors der Lichtenergie durchgeführt wurde. Der Berechnung ist die Annahme der Konstanz des Faktors, allerdings ohne neuen experimentellen Beweis zugrunde gelegt. Die im Licht stattfindende Zunahme der Gesamtenergie wird auf Grund thermochemischer Messungen der Lösungswärme und Umwandlungswärme des löslichen Schwefels (S_λ) und des unlöslichen Schwefels (S_μ) berechnet. Dagegen wird die im Licht stattfindende Zunahme der freien Energie, deren Konstanz nur beim Anthrazen von mir nachgewiesen wurde, in diesem Fall nicht untersucht. Die rein thermisch von den Schwefellösungen absorbierte Lichtenergie wurde mittels der Strahlungsmessungen an der Quecksilberbogenlampe, die von Ladenburg[21]) und Küch u. Retschinski[22]) ausgeführt sind, und unter Berücksichtigung der optischen Absorption der Lösungen berechnet. Wigand erhält auf diese Weise für die chemische Speicherung der Lichtenergie den Ausnutzungsfaktor von 0,24 %, den er der Größenordnung nach für richtig hält.

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Untersuchungen, welche entweder in kompliziert zusammengesetzten Systemen oder in Lösungen ausgeführt wurden, unternimmt es Warburg[23]) in einer kürzlich erschienenen Untersuchung, den chemischen Ausnutzungsfaktor der Lichtenergie, die „photochemische Ausbeute" bei den einfachen Gasreaktionen zu untersuchen. Mit einem engen Bezirk, der aus dem Spektrum des Funkens zwischen Zinkelektroden herausgeblendet war (0,203—0,214 μ) wurde in einer Quarzzersetzungszelle Ammoniakgas belichtet und die Zersetzungsgeschwindigkeit manometrisch verfolgt. Die dieser Zersetzung entsprechende Wärmetönung wurde aus der bekannten Wärmetönung der Ammoniakdissoziation berechnet. Die gesamte vom Ammoniak absorbierte Strahlungsenergie wurde mittels eines Flächenbolometers an der Stelle der Zersetzungszelle gemessen und die Absorption des Ammoniaks für die wirksamen ultravioletten Strahlen direkt bestimmt. Der Vergleich der so ermittelten Gesamtenergie mit der thermochemisch erhaltenen ergab eine photochemische Ausbeute von etwa 2 %.

Sehr wichtig ist für die Kinetik der photochemischen Reaktionen, daß in zwei verschiedenen Versuchsserien, bei denen die Ammoniakkonzentration in der Zersetzungszelle 100 % und 50 % betrug, die Zersetzungsgeschwindigkeit praktisch dieselbe war. Es ist dies ein neues Beispiel, daß die Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen lediglich proportional oder annähernd proportional der absorbierten Lichtmenge ist, und das von einer eigentlichen Reaktionsordnung nicht die Rede ist.

Von Warburg wurde darauf hingewiesen, daß bei einer Ammoniakkonzentration von 100 % die Zersetzung im Sinne der chemischen Kräfte, also arbeitsleistend, bei 50 % dagegen arbeitspeichernd verläuft, da das Dunkelgleichgewicht zwischen Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff bei der Versuchstemperatur bei etwa 98,8 % NH_3 liegt. Im ersten Fall hat die freie Energie des Systems daher abgenommen und die bei der Zersetzung chemisch absorbierte Wärmemenge stammt nicht aus dem Licht, sondern wäre, allerdings erst nach sehr langer Zeit, auch der Umgebung unter Abkühlung entnommen worden. Im zweiten Fall hat allerdings die freie Energie zugenommen. Die Wärmemenge, die dieser Arbeitspeicherung entspricht, ist aus dem Dissoziationsgleichgewicht des Ammoniaks thermodynamisch nach

$$E = RT(\ln \frac{(H_2)^3(N_2)}{(NH_3)^2} - \ln K)$$

zu berechnen und ist etwas kleiner als die Wärmetönung. Der so berechnete Ausnutzungsfaktor ist etwa 0,8 %. Aus der Tatsache jedoch, daß die Geschwindigkeit der Zersetzung unabhängig von der NH_3-Konzentration ist, folgt, daß der Ausnutzungsfaktor in diesem Fall nicht unabhängig von den Versuchsbedingungen ist, sondern von 98,8—0 % Ammoniak Werte zwischen 0 und 2 % annehmen kann.

Wenn man bei der Spärlichkeit des bis jetzt vorliegenden experimentellen photochemischen Materials, einen Schluß aus diesen Beobachtungen ziehen darf, so wäre es der, daß die arbeitleistende Zersetzung des Ammoniaks zwischen 100 und 98,8 % NH_3 keine katalytische Lichtreaktion ist, da das Licht nicht die Erreichung des Gleichgewichts von beiden Seiten beschleunigt, sondern eine chemisch gekoppelte arbeitleistende Reaktion, daß die arbeitspeichernde Zersetzung zwischen 98,8 und 0 % NH_3 kein einfacher Vorgang ist, sondern ein komplexer, und daß die Rückbildung des Ammoniaks aus seinen Dissoziationsprodukten im Dunkeln auf einem anderen Wege geschieht, als die Zersetzung im Licht. Der Weg der Zersetzung im ultravioletten Licht geht, wie Warburg annimmt, offenbar über den atomaren Zustand

$$(1)\ NH_3 \xrightarrow{\text{Licht}} N + 3\,H; \qquad (2)\ 2\,N = N_2,\ 2\,H = H_2.$$

Die Bildung des Ammoniaks aus den Bestandteilen geschieht dagegen durch direkte Vereinigung der Moleküle

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3.$$

Als zweite arbeitspeichernde photochemische Reaktion, welche erlaubt die photochemische Ausbeute zu bestimmen, hat Warburg die Ozonisierung des Sauerstoffs von diesen Gesichtspunkten aus untersucht.[24]) Es wurde ebenso wie bei der Ammoniakzersetzung die thermisch absorbierte Lichtmenge mit der bei dem photochemischen Vorgang stattfindenden Änderung der Gesamtenergie verglichen. Die Ozonisierung wurde aber nicht manometrisch, sondern nach dem Durchleiten des ozonisierten Sauerstoffs durch eine Jodkaliumlösung titrimetrisch ermittelt. Um erhebliche Ozonisierungen durch die Bestrahlung zu erzielen, wurde der Sauerstoff unter hohem Druck in einer mit Quarzplatten verschlossenen Druckzelle belichtet, die direkt mit einer Sauerstoffbombe verbunden war. Aus der Zelle führte eine sehr enge Kapillare in das mit Jodkalium gefüllte Absorptionsgefäß. Wenn man annimmt, daß die mittlere Konzentration des Ozons in dem Druckgefäß während der

15 Minuten dauernden möglichst konstant gehaltenen Bestrahlung unverändert bleibt, so ist dieser stationäre Zustand dadurch verursacht, daß pro Zeiteinheit ebensoviel Ozon aus der Kapillare austritt, wie durch das Licht gebildet wird. Die dieser Reaktionsgeschwindigkeit entsprechende Wärmetönung berechnet Warburg mit dem von St. Jahn[25]) ermittelten Wert

$$O_3 = 1{,}5\ O_2 + 34100 \text{ cal.}$$

und erhält eine photochemische Ausbeute, die bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten in der Kapillare um 33,3 % und bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten um 44,8 % schwankt. Im ersten Fall ist die mittlere Ozonkonzentration größer als im letzten Fall. Ein etwas größerer Anteil des ultravioletten Lichtes geht daher für die Ozonisierung durch die optische Absorption des Ozons verloren. Unter Berücksichtigung dieses Verlustes nach den Absorptionsmessungen von E. Meyer[26]) erhält man als photochemische Ausbeute bei der Ozonisierung des Sauerstoffs etwa 46 %.

Etwas niedrigere Werte ergeben sich wenn man den Ausnutzungsfaktor der Lichtenergie thermodynamisch auf Grund einer Formel berechnet, die der von Byk[27]) und Weigert[28]) abgeleiteten analog gestaltet ist.[29]) Wenn F_1 die Zunahme der freien Energie des Systems unter den gewählten experimentellen Bedingungen in cal/Sek. bedeutet und v nach Warburg die Anzahl Kubikzentimeter der 0,02-norm. Thiosulfatlösung zur Titration des Jods nach der 15 Minuten dauernden Bestrahlung angibt, wenn außerdem P_{O_3} und P_{O_2} den Partialdruck des Ozons und des Sauerstoffs in Atmosphären und K die Dunkelgleichgewichtskonstante des Ozon-Sauerstoffgleichgewichts bedeutet, ist

$$+\frac{d\,O_3}{d\,t} = \frac{v \cdot 10^{-5}}{60 \cdot 15} = \frac{F_1}{R\,T\left(\ln \frac{P_{O_3}}{P_{O_2}^{1^1/_2}} - \ln K\right)}. \qquad (1)$$

Nach den Potentialmessungen von St. Jahn[30]) ist

$$-\log K = \frac{7500}{T} + 0{,}88 \log T - 5{,}6 \qquad (2)$$

und daher für Zimmertemperatur $T = 290^0$ $\log K = -22{,}5$. Man kann daher F_1 nach folgender Gleichung in kalorischem Maße berechnen.

$$F_1 = v \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}47\left[\log \frac{P_{O_3}}{P_{O_2}^{1^1/_2}} + 22{,}5\right]. \qquad 3)$$

In der folgenden Tabelle sind die Versuche von Warburg von diesem Standpunkt aus ausgewertet.[31]) Die erste Spalte enthält die Versuchsnummer von Warburg, die zweite das Volumen der Thiosulfatlösung, die dritte und vierte die Partialdrucke der beiden Gase in Atmosphären, wobei die Näherungsannahme gemacht wurde, daß die Bomben reinen Sauerstoff enthielten. Der thermodynamisch berechnete Wert F_1 entspricht dem thermochemisch von Warburg ermittelten Wert W_1, während der Ausnutzungsfaktor α aus F_1 und dem bolometrisch von Warburg bestimmten Betrag E_1 berechnet ist, der die gesamte von dem Gasgemisch zwischen 203 und 214 $\mu\mu$ absorbierte Strahlungsenergie angibt.

Vers.-Nr.	ccm	P_{O_3} Atm.	P_{O_2} Atm.	$F_1 \frac{cal}{sec}$	$E_1 \frac{cal}{sec}$	α %
1	0,425	$3,62 \cdot 10^{-3}$	101	106	473	22,5
2	0,154	$1,24 \cdot 10^{-3}$	101	37,6	168	22,4
3	0,405	$3,15 \cdot 10^{-3}$	99	101	483	21,0
					Mittel	22,0
4	0,507	$4,76 \cdot 10^{-4}$	95	121	428	28,2
6	0,425	$3,57 \cdot 10^{-4}$	145	99	412	24,0
7	0,491	$4,05 \cdot 10^{-4}$	142	115	393	29,2
8	0,445	$3,57 \cdot 10^{-4}$	140	103	361	28,7
9	0,406	$3,10 \cdot 10^{-4}$	131	94	333	28,3
10	0,134	$1,0 \cdot 10^{-4}$	129	30	112	26,8
11	0,134	$1,47 \cdot 10^{-4}$	129	31	116	26,3
12	0,393	$2,86 \cdot 10^{-4}$	127	91	343	26,5
					Mittel	27,3

Wenn die beim Anthrazen von mir bestätigten Annahmen auch bei dieser arbeitspeichernden photochemischen Reaktion richtig sind, muß der Wert F_1 einen konstanten Bruchteil der vom Sauerstoff absorbierten Gesamtlichtenergie von der Wellenlänge 214—203 $\mu\mu$ betragen. Der Zahlenwert α dividiert durch den Bruchteil der vom Sauerstoff absorbierten Strahlung müßte demnach konstant sein. Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß der Ausnutzungsfaktor der Lichtenergie konstant gleich 27,7 % herauskommt, wenn bei einem mittleren Partialdruck $P_{O_3} = 3,6 \cdot 10^{-3}$ Atm. der Ozon allein 20,5 % und bei einem Partialdruck $P_{O_3} = 2,4 \cdot 10^{-4}$ nur 1,5 % der Gesamtstrahlung absorbiert. Die entsprechenden von Warburg in die Rechnung eingeführten Absorptionen des Ozons sind größer: 27,6 % und 2,6 %.

Die diesen Werten zugrunde liegenden Extinktionskoeffizienten Meyers konnten nun in einer neuen Untersuchung von Krüger[32])

über die Absorption des Ozons bei längeren Wellen als 240 $\mu\mu$ nicht quantitativ reproduziert werden.

Wenn man die Kurve von Krüger nach kürzeren Wellen extrapoliert, ergeben sich kleinere Werte für die Absorption des Ozons, als die von Warburg nach den Meyerschen Zahlen berechneten. Der Sauerstoff in dem Gasgemisch absorbiert daher relativ mehr Strahlung, und die gefundenen Werte von α bei den verschiedenen Partialdrucken des Ozons sind daher um weniger zu erhöhen, als dies unter Benutzung der älteren Zahlen erforderlich war.

Es ergeben sich also konstante Zahlenwerte, wenn man die photochemische Ausbeute (W_1) mit den großen Korrektionen, und wenn man den Ausnutzungsfaktor (F_1) mit den kleineren Korrektionen berechnet. Dies liegt daran, daß die Formel (1) schon ohne weiteres verlangt, daß die pro Zeiteinheit gebildete Ozonmenge bei konstanter Ausnutzung der Strahlungsenergie und konstanter Bestrahlung mit abnehmender Konzentration des Ozons wächst.

Beide Größen, sowohl die photochemische Ausbeute von 46%, als auch der Ausnutzungsfaktor von 27,7% zeigen demnach, daß die Aufspeicherung der Lichtenergie bei der photochemischen Umwandlung von Sauerstoff in Ozon mit einem außerordentlich großen Nutzeffekt geschieht.

Auf die Betrachtungen von Einstein[33]) und Winther,[34]) welche die Veränderungen der Energie der Systeme während der photochemischen Reaktionen mit Hilfe des Planckschen Elementarquantums berechnen, soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Es war vielmehr die Absicht, die vorliegenden experimentellen Untersuchungen zur Bestimmung des Ausnutzungsfaktors der Lichtenergie zu sichten.

Zum Schluß seien die zahlenmäßigen Resultate noch einmal zusammengestellt.

Lichtempfindliche Reaktion	Ermittlung der absorb. Gesamtenergie	Ermittlung der chemisch gespeicherten Energie	
		Thermochemisch	Thermodynamisch
CO_2-Assimilation	bolometrisch	98% und 14—20%	—
Anthrazen-Dianthraz.	durch therm. Absorpt.	—	4,5%
Umwandl. d. Schwefels	berechnet	0,24%	—
NH_3-Zersetzung	bolometrisch	2%	0—2%
O_3-Bildung	„	46%	27,7%

Anmerkungen.

1) Vgl. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie. **II.** 1. 1087; Weigert, Chem. Wirkungen des Lichts, S. 7; Warburg, Berl. Akad. Ber. **36.** 746. 1911.

2) Bunsen u. Roscoe, Pogg. Ann. **101.** 254. 1857.

3) Burgess u. Chapman, Chem. Soc. **89.** 1402. 1906.

4) Weigert, Diese Zeitschr. **10.** 10. 1911.

5) Pfeffer, vgl. Eders Photochemie 32. 1906.

6) H. T. Brown u. F. Escombe, Phil. Trans. Roy. Soc. **193**B. 223. 1900; Proc. Roy. Soc. **76**B. 29. 1905; Nature, März 1905.

7) Hiermit steht offenbar die interessante, besonders von Wiesner (Zeitschr. f. Elektrochemie **14.** 502. 1908) eingehend untersuchte Erscheinung im Zusammenhang, daß sich bei den Pflanzen die Stellung und Anordnung der Blätter in den meisten Fällen so reguliert, daß die Pflanze nicht das ganze vorhandene Tageslicht empfängt, sondern nur einen bestimmten Bruchteil, bei welchem es am ökonomischsten ausgenutzt wird (Lichtgenuß).

8) Timiriazeff, Proc. Roy. Soc. **71.** 449. 1903.

9) Die Absorption der Farbstoffe im Blatt und in der Sonne ist nicht identisch. Vgl. hierzu: Herlitzka, Biochem. Zeitschr. **38.** 321. 1911.

10) E. Baur, Z. f. phys. Chem. **63.** 683. 1908.

11) Weigert, Eders Jahrbuch d. Phot. 1909. 111.

12) Luther u. Weigert, Z. f. phys. Chemie **57.** 297; **53.** 385. 1905.

13) Byk, Z. f. phys. Chem. **62.** 454. 1908.

14) Weigert, Z. f. phys. Chem. **63.** 458. 1908. — Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **42.** 850. 1909.

15) Weigert, Z. f. phys. Chemie **63.** 464. 1908.

16) W. A. Roth, Z. f. Elektrochemie **16.** 654. 1910.

17) Z. f. Elektrochemie **16.** 662. 1910.

18) Die quantitativen Unterschiede beruhen wahrscheinlich auf noch unvermeidlichen Versuchsfehlern in den photochemischen Messungen. Ich habe es unterlassen, die elektrisch-thermochemische Bestimmungsmethode weiter auszuarbeiten, da Roth beabsichtigte, sie auf ihre allgemeinere Anwendbarkeit zu prüfen.

19) Weigert, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **42.** 857. 1909.

20) Wigand, Z. f. phys. Chemie **77.** 466. 1911; **78.** 208. 1911.

21) R. Ladenburg, Phys. Zeitschr. **5.** 527. 1904.

22) Küch u. Retschinski, Ann. d. Phys. **20.** 563. 1906.

23) E. Warburg, Berl. Akad. Ber. 1911. 746.

24) E. Warburg, Berl. Akad. Ber. 1912. 216.

25) St. Jahn, Z. f. anorg. Chemie **60.** 337. 1908.

26) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. **12.** 849. 1903.

27) A. Byk, Z. f. phys. Chemie **62.** 458. 1908.

28) F. Weigert, Ber. d. Chem. Ges. **42.** 850. 1909.

29) Vgl. auch die allgemeine Formulierung, Weigert: Die chem. Wirkungen des Lichts, Stuttgart 1911, S. 110.

30) St. Jahn, Z. f. anorg. Chemie **60.** 292. 1908.

31) Die entsprechende Tabelle befindet sich bei Warburg, l. c., S. 223.

32) F. Krüger, Festschrift für W. Nernst. W. Knapp, Halle 1912, S. 240.

33) A. Einstein, Ann. d. Phys. **37.** 832. 1912.

34) Chr. Winther, Diese Zeitschr. **11.** 92. 1912.

Berlin, Chemisches Institut der Universität,
Juli 1912.

(Eingegangen am 30. Juli 1912.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

Joh. Plotnikow. Photochemie. 182 S. mit 15 Fig. Halle 1910. W. Knapp. M. 7.50.

Fritz Weigert. Die chemischen Wirkungen des Lichts. 114 S. mit 2 Abb. (Sammlung Ahrens-Herz, Bd. 17.) Stuttgart 1911. F. Enke. M. 3.60.

Alfred Benrath. Lehrbuch der Photochemie. 287 S. Heidelberg 1912. C. Winter. M. 5.50.

Joh. Plotnikow. Photochemische Versuchstechnik. 371 S. mit 189 Fig., 50 Tab. und 3 Tafeln. Leipzig 1912. Akad. Verl. M. 11.—.

In den letzten Jahren haben wir bereits mehrere Monographien speziell photochemischen Inhaltes an dieser Stelle anzeigen können; heute sind wir in der Lage, gleich vier umfangreiche Schriften über theoretische und praktische Photochemie zu besprechen. Es ist dies ein erfreuliches Zeichen dafür, daß in weiten Kreisen endlich das Interesse an dem lange vernachlässigten und doch so viel versprechenden Gebiet erwacht ist; und wenn ein solcher Aufschwung besonders deutlich seit der Begründung unserer Zeitschrift zu erkennen ist, so sind wir zwar weit entfernt davon, anzunehmen, daß unseren Bestrebungen zur Minderung der Literaturzersplitterung auf photochemischem Gebiet ein erhebliches Verdienst bei der Förderung desselben zukommt, aber ebenso fest sind wir überzeugt, daß die von verschiedenen Seiten beim Erscheinen unserer Zeitschrift geäußerte Ansicht, die Photochemie werde sich viel besser entwickeln, wenn sie auch publizistisch mit ihrer Mutterwissenschaft, der physikalischen Chemie, verknüpft bleibe, nicht zutreffend war; im Gegenteil glauben wir eine ganz wesentliche Begünstigung der Entwicklung unseres Faches vorhersagen zu dürfen, wenn — was bisher leider kaum geschehen ist — die vielen Chemiker, Physikochemiker, Physiker und Biologen, die sich mit photochemischen Studien beschäftigen, wenigstens Autorreferate in unserer Zeitschrift veröffentlichen wollten.

Bei der Durchsicht der vorliegenden Bücher ist es zunächst auffallend, wie verschieden einzelne Autoren das Gebiet „Photochemie" begrenzen. Benrath will unter Photochemie nur die Lehre von den photochemischen Reaktionen verstehen; die „chemische Optik", d. h. die Lehre von den Beziehungen zwischen optischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, verweist er in die Stöchiometrie; ebenso soll die Spektralanalyse, „die rein optische Phänomene beschreibt", nicht zur Photochemie gezählt werden; auch die Strahlungsgesetze und ihre Anwendungen werden von diesem Autor nicht besprochen; die Photolumineszenz wird dagegen kurz behandelt. Einen sehr viel weiteren Rahmen weist Plotnikow der Photochemie zu: Strahlungsgesetze, Natur

der Lichtquellen, Spektroskopie, Photoelektronik, Absorption und Fluoreszenz, optische Aktivität; ferner die Lehre von den Lichtreaktionen und schließlich die Chemilumineszenz. Nach Ansicht des Ref. soll man das Gebiet für die Photochemie analog begrenzen, wie man es z. B. für die Elektrochemie tut; ebensowenig wie diese Disziplin z. B. die Erörterungen über die Thermodynamik der elektrischen Energie, über Elektronenlehre, über die Stöchiometrie der Ionen usw. entbehren kann, ebensowenig darf ein Lehrgebäude der Photochemie ohne das Fundament der Strahlungslehre, ohne Photoelektronik, ohne Besprechung der chemischen Optik usw., errichtet werden. Was Benrath bietet, ist eine allerdings sehr reichhaltige und übersichtliche Darstellung der Lichtreaktionen; auf elektrochemischem Gebiet würde ihr etwa eine Monographie über Elektroanalyse und Elektrosynthese entsprechen. Weigert, der die gleichen Gebiete wie Benrath behandelt, nennt seine schöne Schrift durchaus zutreffend: „Die chemischen Wirkungen des Lichts." Ob man so weit gehen soll, wie Plotnikow, und die optische Aktivität, eventuell noch die Refraktion, in die Photochemie hineinbeziehen soll, erscheint mir diskutabel; diese rein stöchiometrischen Dinge, wie auch der nur stöchiometrisches Interesse bietende Teil der Absorptionslehre, können sehr wohl abgetrennt werden; aber das Wesen der Absorption, die doch in innigstem Zusammenhang mit dem photochemischen Vorgang steht, gehört ohne Frage in ein Lehrbuch der Photochemie.

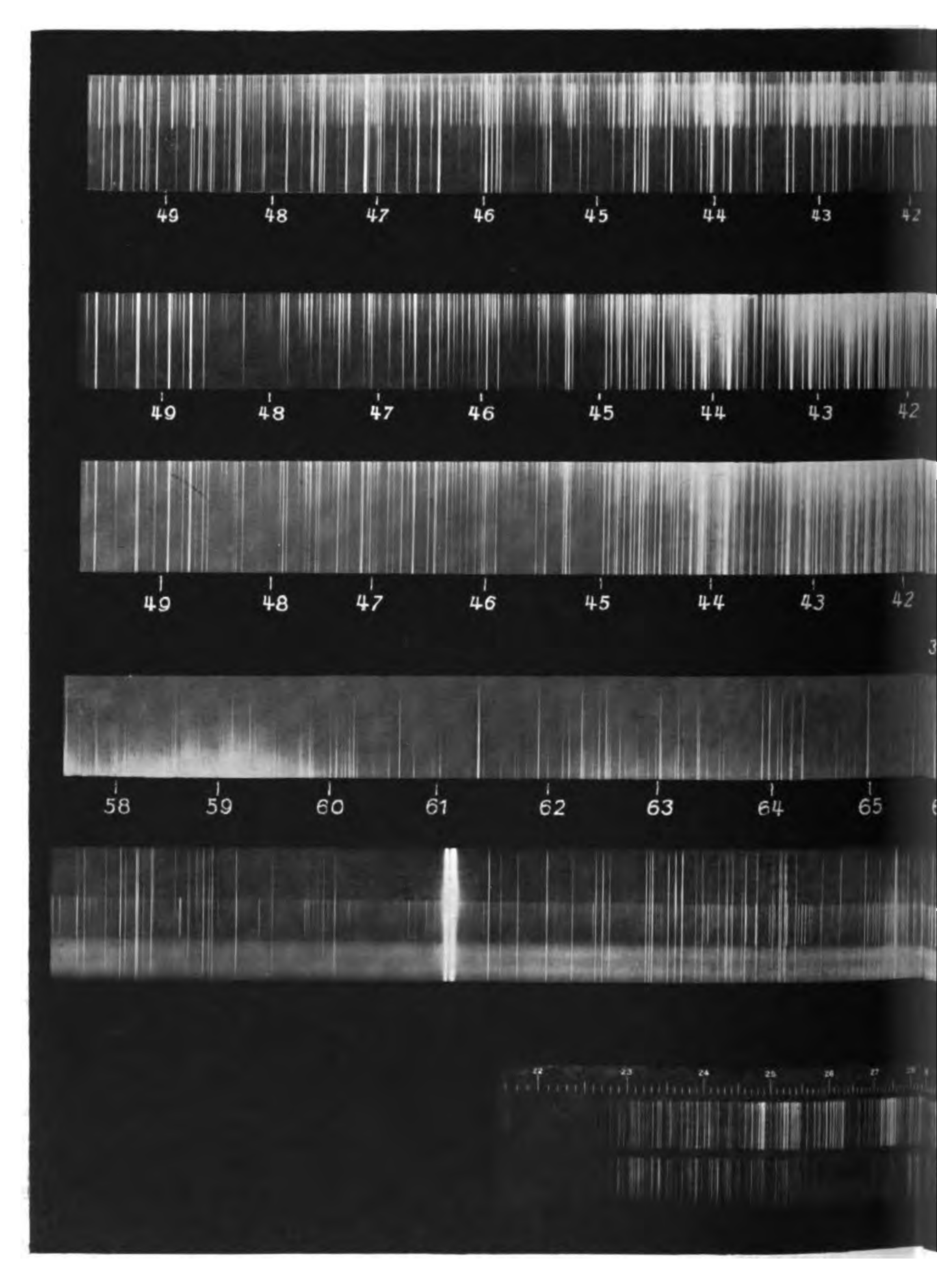
Der Anfänger wird am schnellsten durch Benraths leichtfaßliche Darlegungen über das Wesen photochemischer Vorgänge orientiert werden; das Studium der gedankenreichen Ausführungen Weigerts, die unter anderem eine ausführliche Erörterung der vom Verf. geschaffenen Systematik photochemischer Reaktionen (vgl. diese Zeitschr. X, 1) enthalten, wird nach jener Einführung seine Kenntnisse vertiefen; einen Überblick über die Vielseitigkeit des Gebietes bietet ihm dann das ältere Buch Plotnikows, dessen „Versuchstechnik" dem Fortgeschritteneren bei allen einschlägigen praktischen Arbeiten ein erwünschter Ratgeber über Lichtquellen, Lichtthermostaten, optische Meßinstrumente, photochemische, photolumineszente und photoelektrische Versuche usw. sein wird.

Es mag noch bemerkt werden, daß zwei von den drei Verfassern der vorliegenden Bücher, Plotnikow und Weigert, Mitarbeiter R. Luthers waren, dessen Ideen und Untersuchungen auf dem Gebiet der Photochemie sich äußerst befruchtend und fördernd erwiesen haben.

Der angehende Photochemiker ist jetzt hinsichtlich schneller und gründlicher Orientierung ungefähr in der gleichen angenehmen Lage, wie es der Elektrochemiker vor nicht ganz zwei Dezennien war, als die ausgezeichneten Lehr- und Handbücher von Le Blanc, Lüpke, Haber, Jahn, Ostwald u. a. erschienen. Hoffen wir, daß die Photochemie unter solch günstigen Auspizien einen gleich schnellen und ergiebigen Entwicklungsgang nimmt, wie er der Elektrochemie seit jener Zeit beschieden war.

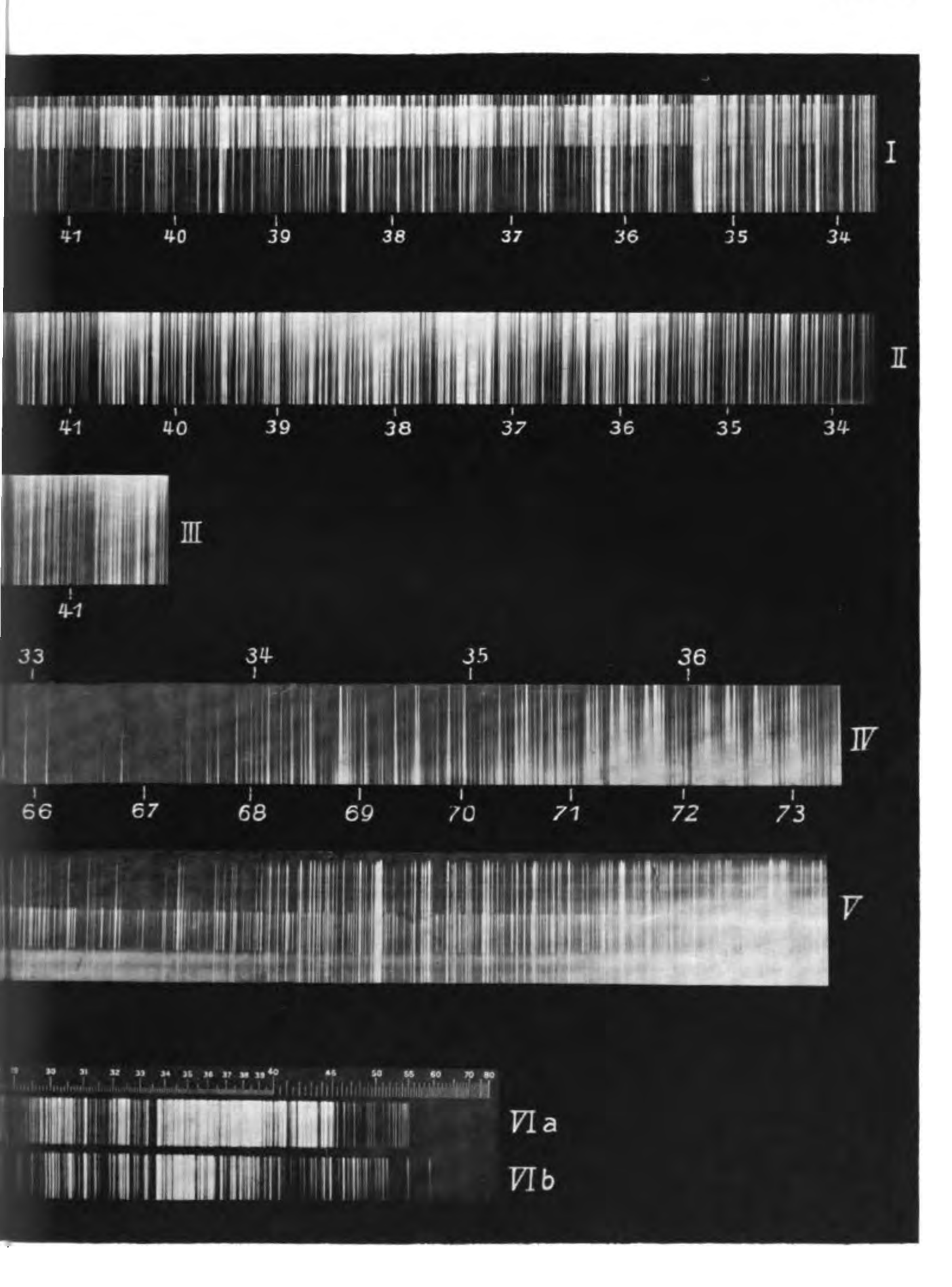
K. Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.



Ludw: (

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.


I
41
40
39
38
37
36
35
34
II
41
40
39
38
37
36
35
34
III
41
33
34
35
36
IV
66
67
68
69
70
71
72
73
V
VI a
VI b

Glaser.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

XI. Band. 1913. Heft 12.

Reihen in den Spektren von Zinn und Antimon.

Von

T. van Lohuizen.

(Übersetzt von R. Heinze.)

Mit einer Figur.

In der vor kurzem von mir erschienenen Dissertation[1]) habe ich eine Spektralformel angewendet, die folgendem Grundgedanken Ausdruck verleiht: „Für jede Serie ist die Kurve, die man erhält, wenn man die Parameter (1, 2, 3 usw.) als Abszissen und die reziproken Werte der Wellenlängen als Ordinaten aufträgt, genau dieselbe, nur bezogen auf ein anderes Achsensystem." Diese Kurve ist die Kurve 3. Grades

$$y = -\frac{N}{x^2},$$

worin $y = 10^8\,\lambda^{-1}$, x nacheinander $= 1, 2, 3$ usf. und N die universale Konstante ist, die in den Formeln von Rydberg, Ritz und Mogendorff-Hicks vorkommt, eine Konstante, deren universelle Existenz etwas begreiflicher wird durch die physikalische Bedeutung, die ihr Ritz[2]) beigelegt hat, und kaum mehr bezweifelt werden kann. Übertragen auf ein und dasselbe Achsensystem gestaltet sich die allgemeine Spektralformel für alle Serien wie folgt:

$$10^8\,\lambda^{-1} = b + (x - a)\operatorname{tg}\gamma - \frac{N \sec\gamma}{[(x - a)\cos\gamma - b\sin\gamma - 10^8\,\lambda^{-1}\sin\gamma]^2},$$

worin a und b die Ordinaten des Anfangspunktes des ursprünglichen Achsensystems darstellen und γ den Rotationswinkel. Wie ich ausführlicher in meiner Dissertation erläutere, läßt sich für kleine Werte von γ die Formel reduzieren auf:

$$10^8\,\lambda^{-1} = b - \frac{N}{[x + a' + c\,\lambda^{-1}]^2}.$$

Diese angenäherte Form stimmt in vielem überein mit der Ritzschen Formel, die somit als eine Annäherung an die von mir aufgestellten zu betrachten ist. Auch die Formeln von Rydberg ($c = O$) und von Balmer für die Wasserstoffserie ($a' = O$ und $c = O$) sind als besondere Fälle mit inbegriffen. Es besteht dann auch weiterhin ein enger Zusammenhang mit der ursprünglichen Rydbergschen Formel. Diese sagt ebenfalls, daß die Kurve für alle Reihen dieselbe ist, aber der große Unterschied besteht darin, daß Rydberg das Achsensystem bloß durch Verschiebung transformiert, wohingegen in meiner Formel im allgemeinen eine — in den meisten Fällen kleine — Drehung der Kurve auftritt.

Die Idee von ein und derselben Kurve für alle Serien ist verkörpert in einem Modell, das ich dafür habe konstruieren lassen und den belangreichsten Teil der Kurve

$$y = -\frac{109675{,}0}{x^2}$$

umfaßt samt den Achsen des Systems, worauf sie bezogen ist. Durch eine feine mit Nonius versehene Teilung ist es möglich, die ersten vier Ziffern der mit fünf Stellen angegebenen Schwingungszahlen ($10^8\,\lambda^{-1}$, λ ausgedrückt in A.-E.) zu ermitteln.

Es muß hervorgehoben werden, daß Rydberg seine Kurven auch mit ein und demselben Modell gezeichnet hat. Er sagt: [3]) „Toutes les courbes ont été tirées à l'aide du même calibre."

Dieses Modell schien mir nun ein gutes Hilfsmittel zu sein, um neue Serien bei Elementen aufzusuchen, von denen bis jetzt noch keine Serien beobachtet worden sind. Für diese Untersuchung habe ich zuerst die Spektren von Elementen ausgewählt, für die Kayser und Runge[4]) „eine andere Art der Gesetzmäßigkeit" gefunden hatten. Kayser weist dort bereits darauf hin, daß sich beim Übergang von einer Mendelejeffschen Gruppe nach der folgenden die Serien mehr nach dem Gebiete der kleinen Wellenlängen verschieben. Er sagt: [5]) „Es ist also recht gut möglich, daß für weitere Elemente die Serien im unzugänglichen Gebiet der Schumannschen Strahlen liegen."

Aus den von mir gefundenen Ergebnissen, von denen ich hier die für Zinn und Antimon mitteile (die Resultate der drei andern Elemente Pb, As und Bi hoffe ich später zu veröffentlichen), glaube ich schließen zu können, daß im allgemeinen die Schlußfolgerung

wohl richtig ist, *daß aber bei einer großen Anzahl von Serien der Anfang sich in dem bereits untersuchten Gebiet befindet.*

Während bei andern Elementen das Auffinden von Serien dadurch erleichtert wurde, daß man die Teile beobachtet hat, wo die Linien konvergieren, und später erst durch die Entdeckungen von Paschen u. a. im Ultrarot die ersten Glieder dazu aufgefunden wurden, so liegen die Verhältnisse bei den hier genannten Elementen gerade umgekehrt. Die Anfangsglieder sind beobachtet worden; von verschiedenen Reihen liegen sie durcheinander; der Teil, wo die Reihen deutlich zu konvergieren beginnen, liegt außerhalb des Wahrnehmungsgebietes. Die Schwierigkeit bestand somit darin, von den einzelnen Gliedern, die von den meisten Serien bloß beobachtet worden sind, zur Entdeckung der Reihen zu kommen. Beobachtungen über den Zeeman-Effekt bei Zinn und Antimon sind nur wenige ausgeführt worden, so daß sie bis jetzt noch keine genügenden Anknüpfungspunkte liefern für das Auffinden von Serien. Es wäre wünschenswert, daß Untersuchungen bei diesen Elementen ausgeführt werden über die magnetische Zerlegung der mehr im Ultraviolett gelegenen Spektrallinien. Solche Untersuchungen würden die Verhältnisse, die bei den durch mich gefundenen Serien vorliegen, noch besser beleuchten. Wo mir nun dieses Hilfsmittel fehlte, habe ich mit meinem Modell die Serien aufgesucht, wobei ich mich einigermaßen stützte auf die Intensitätsschätzungen, die Exner und Haschek[6]) angeben. Wo diese mit denen von Kayser und Runge[7]) mitunter sehr abweichende und gegensätzliche Unterschiede aufweisen, habe ich geglaubt, den erstgenannten den Vorzug geben zu müssen, weil sie sich über das ganze durch sie beobachtete Spektrum erstrecken.

Nachfolgend sind die erhaltenen Resultate aufgeführt.

Nicht unerwähnt darf ich lassen, daß außer den genannten Intensitätsschätzungen auch die durch Kayser und Runge[8]) gefundenen konstanten Schwingungsdifferenzen eine erste Basis für meine Untersuchung gebildet haben.

Im Spektrum von *Zinn* habe ich eine Serie gefunden, die durch die Formel wiedergegeben wird:

$$10^8 \lambda^{-1} = 45307{,}40 - \frac{109675{,}0}{(x + 1{,}651360 - 657{,}42\,\lambda^{-1})^2}$$

$$x = 1, 2 \ldots,$$

wovon die Ergebnisse sind:

I.

x	λ_w	λ_b	$\lambda_w - \lambda_b$	Fehlergrenze	Intensität
1	3655,92 [9])	3655,92	0	0,03	5
2	2785,14	2785,14	0	0,03	3
3	2524,05	2524,05	0	0,05	1
4	2408,27	2408,71	−0,44	0,03	1

Von dieser Reihe sind keine weiteren Glieder beobachtet worden, was nicht zu verwundern ist, wenn man bedenkt, daß Exner und Haschek in ihren Tabellen die Linien der geringsten Intensität mit 1 bezeichnen und die folgenden Linien also wahrscheinlich zu schwach gewesen sind. Nun würde diese viergliedrige Serie wenig Beweiskraft haben, wenn keine anderen Serien damit in Zusammenhang ständen, die ich in meiner Dissertation *Translationsserien* genannt habe, weil sie erhalten werden durch eine reine Verschiebung in der Richtung der y-Achse der Kurve und somit sich untereinander nur durch die Asymptoten unterscheiden. Solche Translationsserien lassen sich, wie ich dort [10]) ebenfalls dargelegt habe, in den Spektren, worin Serien bekannt sind, bequem zeigen. Durch eine Translation 5187,03 (eine der beiden durch Kayser und Runge entdeckten Schwingungsdifferenzen) erhält man eine Serie von der folgenden Formel:

$$10^8 \lambda^{-1} = 50494{,}43 - \frac{109675{,}0}{(x + 1{,}651360 - 657{,}42\ \lambda^{-1})^2}$$

$$x = 1, 2\ \ldots$$

Die Reihe unterscheidet sich somit von der vorigen nur in den Asymptoten. Wir finden die folgenden Linien:

II.

x	λ_w	λ_b	$\lambda_w - \lambda_b$	Fehlergrenze	Intensität
1	—	3073,15	—	—	—
2	2433,58 [11])	2433,57	+0,01	0,03	1
3	2231,80	2231,80	0	0,10	—
4	2141,1	2141,19	−0,09	0,20	—
5	2091,7	2092,30	−0,60	0,50	—
6	2063,8	2063,79	+0,01	0,50	—

λ 3073,15 für $x = 1$ kommt nicht im Bogenspektrum von Zinn vor. Das Funkenspektrum hat die Linie λ 3071,9, die als unscharf und breit angegeben wird. Für diese Reihe stellte sich

eine gute Übereinstimmung heraus. Die Glieder für $x = 7,8$ usf. fallen außerhalb des Wahrnehmungsgebietes.

Die Translation 5618,84 ergibt die Serie mit der Formel:

$$10^8 \lambda^{-1} = 50926,14 - \frac{109675,0}{(x + 1,651360 - 657,42\, \lambda^{-1})^2}$$
$$x = 1,2 \ldots,$$

welche ergibt:

III.

x	λ_w	λ_b	$\lambda_w - \lambda_b$	Fehlergrenze	Intensität
1	3032,90 [12])	3032,90	0	0,03	8
2	2408,27	2408,27	0	0,03	1
3	2209,78	2210,55	−0,77	0,10	—
4	2121,5	2121,57	−0,07	0,20	—
5	2073,0	2073,50	−0,50	0,50	—

Für $\lambda = 2209,78$ fanden Liveing und Dewar $\lambda = 2210,7$, was somit mit dem von mir gefundenen Wert eine Differenz von $+ 0,15$ ergibt. Weiterhin herrscht auch hier wieder gute Übereinstimmung. $x = 6$ fällt gerade außerhalb des Wahrnehmungsgebietes.

Die Translation 6923,26 (die andere durch Kayser und Runge entdeckte Schwingungsdifferenz) liefert uns:

$$10^8 \lambda^{-1} = 52330,66 - \frac{109675,0}{(x + 1,651360 - 657,42\, \lambda^{-1})^2}$$
$$x = 1,2 \ldots$$

IV.

x	λ_w	λ_b	$\lambda_w - \lambda_b$	Fehlergrenze	Intensität
1	—	2917,48	—	—	—
2	2334,89	2334,93	−0,04	0,03	1
3	2148,7	2148,59	+0,11	0,20	—
4	2063,8	2064,12	−0,32	0,50	—

$x = 5$ fällt außerhalb des Wahrnehmungsgebietes. λ 2917,48 wurde nicht beobachtet.

Die Translation 8199,87 liefert die Formel:

$$10^8 \lambda^{-1} = 53507,27 - \frac{109675,0}{(x + 1,651360 - 657,42\, \lambda^{-1})^2}$$
$$x = 1,2 \ldots$$

V.

x	λ_w	λ_b	$\lambda_w - \lambda_b$	Fehlergrenze	Intensität
1	2812,72 [18])	2812,72	0	0,05	3
2	2267,30	2267,33	−0,03	0,05	1
3	2091,7	2091,23	+0,47	0,50	—

$x = 4$ fällt außerhalb des Wahrnehmungsgebietes.

Die Translation 8617,50 liefert eine Serie mit der Formel:

$$10^8\,\lambda^{-1} = 53924{,}00 - \frac{109675{,}0}{(x + 1{,}651860 - 657{,}43\,\lambda^{-1})^2}$$

$x = 1, 2 \ldots$

VI.

x	λ_w	λ_b	$\lambda_w - \lambda_b$	Fehlergrenze	Intensität
1	2779,92	2780,06	−0,14	0,03	4
2	2246,15	2246,06	+0,09	0,10	—
3	2073,0	2073,12	−0,12	0,50	—

$x = 4$ fällt außerhalb des Wahrnehmungsgebietes.

Außer diesen sechs Serien, die durch eine einfache Translation zusammenhängen, habe ich im Zinnspektrum noch einige gefunden, die zueinander gehören. Die erste Serie dieser Gruppe kann durch die Formel dargestellt werden:

$$10^8\,\lambda^{-1} = 43825{,}00 - \frac{109675{,}0}{(x + 1{,}384406 + 446{,}70\,\lambda^{-1})^2}$$

$x = 1, 2 \ldots$

VII.

x	λ_w	λ_b	$\lambda_w - \lambda_b$	Fehlergrenze	Intensität
1	3801,16	3801,16	0	0,05	30
2	2850,72	2850,72	0	0,03	10
3	2594,49	2594,49	0	0,03	3
4	2483,50	2482,53	+0,97	0,03	3
5	2421,78	2422,24	−0,46	0,03	5
6	2386,96	2385,98	+0,98	0,50	—

Warum Exner und Haschek für λ 2421,78 eine so große Intensität angeben, während bei Kayser und Runge diese Linie schwächer als alle übrigen ist, weiß ich nicht. λ 2386,96 kommt allein bei Kayser und Runge vor mit der Andeutung: „sehr unscharf". Exner und Haschek haben diese Linie gar nicht, was

wohl befremdlich ist in Verbindung mit der Intensität 5, die Kayser und Runge angeben.

Von dieser Reihe habe ich zwei Translationsserien gefunden, die mit den beiden durch Kayser und Runge gefundenen Schwingungsdifferenzen korrespondieren.

Die Translation 5187,03 ergibt die Serie:

$$10^8 \lambda^{-1} = 49012{,}03 - \frac{109675{,}0}{(x + 1{,}384406 + 446{,}70\,\lambda^{-1})^2}$$

$x = 1, 2 \ldots$

VIII.

x	λ_w	λ_b	$\lambda_w - \lambda_b$	Fehlergrenze	Intensität
1	3175,12	3175,13	−0,01	0,03	100
2	2483,50	2483,49	+0,01	0,03	3
3	2286,75 [14])	2286,75	0,00	0,03	1
4	2199,46	2199,32	+0,14	0,10	—
5	2151,2	2151,54	−0,34	0,20	—

Die Translation 6923,26 liefert die Formel:

$$10^8 \lambda^{-1} = 50748{,}26 - \frac{109675{,}0}{(x + 1{,}384406 + 446{,}70\,\lambda^{-1})^2}$$

$x = 1, 2 \ldots$

IX.

x	λ_w	λ_b	$\lambda_w - \lambda_b$	Fehlergrenze	Intensität
1	3009,24	3009,24	0,00	0,05	50
2	2380,82	2380,83	−0,01	0,05	1
3	2199,46	2199,42	+0,04	0,10	—

λ 2118,43, die wir für $x = 4$ fanden, und die folgenden Linien wurden nicht mehr beobachtet. Vielleicht haben sie zu geringe Intensität.

Diese beiden Gruppen von Translationsserien sind auf beigegebenem Blatte wiedergegeben, geordnet in der Reihenfolge nach den Schwingungszahlen der ersten Linien dieser Reihen. Die Zahlen bedeuten: Schwingungszahl $\times 10^3$. Der Pfeil gibt die Grenze des Wahrnehmungsgebietes an. Die erste Linie in der siebenten Reihe für Zinn hätte punktiert werden müssen. Die sechs Serien, die zuerst behandelt sind, sind durch Striche (—) gekennzeichnet, die drei letzten mit —·—. Die Reihenfolge ist: VII, I, VIII, II, III, IX, IV, V, VI.

Erst wenn mehr Untersuchungen über den Zeeman-Effekt bei diesen Linien stattgefunden haben, wird sich näher feststellen lassen, welche Stelle diese Serien im ganzen System einnehmen. Es befinden sich im Bogenspektrum von Zinn noch mehrere Andeutungen für Serien, die jedoch von mir noch nicht untersucht worden sind.

Im Spektrum von *Antimon* habe ich eine Serie gefunden, die zur Formel hat:

$$10^8 \lambda^{-1} = 45365{,}69 - \frac{109675{,}0}{(x + 1{,}568667 + 237{,}63\,\lambda^{-1})^2}$$

$x = 1, 2 \ldots$

X.

x	λ_w	λ_b	$\lambda_w - \lambda_b$	Fehlergrenze	Intensität
1	3383,24	3383,24	0,00	0,03	8
2	2692,35	2692,35	0,00	0,03	3
3	2480,50	2480.50	0,00	0,03	2
4	2383,73[15])	2383,93	−0,20	0,03	2+
5	—	2330,95	—	—	—

λ 2330,95 ist nicht beobachtet, vielleicht ist die Intensität davon zu gering. Sie liegt in der Nähe von λ 2329,19 nach Kayser und Runge, die jedoch bei Exner und Haschek gar nicht vorkommt.

Durch Translation hängen hiermit die beiden folgenden Serien zusammen, für deren erste die Formel gilt:

$$10^8 \lambda^{-1} = 43296{,}20 - \frac{109675{,}0}{(x + 1{,}568667 + 237{,}63\,\lambda^{-1})^2}$$

$x = 1, 2 \ldots$

XI.

x	λ_w	λ_b	$\lambda_w - \lambda_b$	Fehlergrenze	Intensität
1	3637,94	3637,95	−0,01	0,03	20
2	2851,20	2851,21	−0,01	0,03	5
3	2614,74	2614,74	0,00	0,03	1
4	2507,90[16])	2507,74	+0,16	—	—

λ 2507,74 kommt im Bogenspektrum nicht vor.

Im Funkenspektrum finden wir jedoch $\lambda = 2507{,}90$, die hiermit übereinstimmt. Weitere Glieder wurden wegen zu geringer Intensität nicht beobachtet.



Für die andere Translationsserie gilt die Formel:

$$10^8 \lambda^{-1} = 51908{,}81 - \frac{109675{,}0}{(x + 1{,}568667 + 237{,}63\ \lambda^{-1})^2}$$

$x = 1, 2 \ldots$

XII.

x	λ_w	λ_b	$\lambda_w - \lambda_b$	Fehlergrenze	Intensität
1	2770,04	2770,04	0,00	0,03	10 u
2	2289,09	2289,09	0,00	0,10	—
3	2137,21	2135,97	+1,24	0,20	—
4	a. W.	2062,26	—	—	—

a. W. bedeutet: außerhalb des Wahrnehmungsgebietes.

Ferner gibt es noch einige Hindeutungen auf andere Translationsserien, die weiterhin im Schumannschen Gebiet liegen, nämlich die mit den Asymptoten:

53251,07, wo hinzugehören λ 2673,73 (Int. 5 u.) und
λ 2220,85 und

54951,35, wo hinzuzurechnen sind λ 2554,72 (Int. 1)

mit λ 2139,89. Für $x = 3$ wird λ 2003,88, fällt somit außerhalb des Wahrnehmungsgebietes.

Weiterhin habe ich im Antimonspektrum eine zweite Gruppe Translationsserien gefunden, für deren erste die Formel gilt:

$$10^8 \lambda^{-1} = 47810{,}99 - \frac{109675{,}0}{(x + 1{,}616567 - 332{,}37\ \lambda^{-1})^2}$$

$x = 1, 2 \ldots$

XIII.

x	λ_w	λ_b	$\lambda_w - \lambda_b$	Fehlergrenze	Intensität
1	3267,60	3267,60	0,00	0,03	30 u
2	2574,14	2574,14	0,00	0,03	2
3	2360,60	2360,60	0,00	0,03	1 +
4	2262,55	2264,49	−1,94	0,20	—
5	2212,54	2212,51	+0,03	0,10	—

Bemerkenswert ist die starke Abweichung für $x = 4$, während $x = 5$ wieder ausgezeichnet stimmt. Frühere Beobachter, Hartley und Adeney, fanden für diese Linie λ 2263,5, was gerade zwischen dem von Kayser und Runge und dem von mir gefundenen Wert liegt.

Durch Translation erhält man die Serie:

$$10^8 \lambda^{-1} = 45741{,}50 - \frac{109675{,}0}{(x + 1{,}616567 - 332{,}37\ \lambda^{-1})^2}$$

$x = 1, 2 \ldots$

XIV.

x	λ_w	λ_b	$\lambda_w - \lambda_b$	Fehlergrenze	Intensität
1	3504,64[17])	3504,64	0,00	—	3
2	2719,00	2719,00	0,00	0,03	3
3	2481,81	2481,81	0,00	0,03	1
4	n. b.*)	2375,74	—	—	—

λ 2375,74 fällt dicht neben λ 2373,78, die beobachtet worden ist; hierbei geben Exner und Haschek an: 2 +, somit unscharf. Vielleicht wird diese Undeutlichkeit verursacht durch die schwache Linie 2375,74 in unmittelbarer Nähe.

Von einer Anzahl Translationsserien, die größtenteils im Schumannschen Gebiet liegen, sind Angaben vorhanden, die ich zusammen in der folgenden Tabelle anführen will, mit ihren resp. Asymptoten und für jede ein berechneter Wert in dem bis jetzt noch nicht untersuchten Gebiet:

XV bis XIX.

Asymptote	53986,13	54354,11	54905,34	55696,37	57039,02
$x = 1$	2719,00	2692,35	2652,70	2598,16	2510,60
$x = 2$	2220,85	2203,13	2175,99	2139,89	2079,55
$x = 3$	2060,25	2044,78	2021,96	1990,20	1938,83

Die Werte für $x = 3$ liegen alle im nicht untersuchten Gebiet.

Fernerhin habe ich im Antimonspektrum noch eine dritte Gruppe von Translationsserien gefunden, für deren erstes Glied die Formel gilt:

$$10^8 \lambda^{-1} = 44790,00 - \frac{109675,0}{(x + 1,269826 + 1757,48\, \lambda^{-1})^2}$$

$x = 1, 2 \ldots$

XX.

x	λ_w	λ_b	$\lambda_w - \lambda_b$	Fehlergrenze	Intensität
1	3232,61	3232,61	0,00	0,03	30
2	2652,70	2652,70	0,00	0,03	4
3	2478,40[18])	2477,45	+0,95	?	2
4	2395,31	2395,31	0,00	0,03	1
5	n. b.*)	2349,50	—	—	—

λ 2349,50 wurde nicht mehr beobachtet, was mit dem Intensitätsverlauf gut übereinstimmt, da 1 bei Exner und Haschek die schwächsten Linien bedeutet.

Als zugehörige Translationsserie wurde gefunden·

*) n. b. = nicht beobachtet.

$$10^8 \lambda^{-1} = 52099{,}97 - \frac{109675{,}0}{(x + 1{,}269826 + 1757{,}48\,\lambda^{-1})^2}$$
$x = 1, 2 \ldots$

XXI.

x	λ_w	λ_b	$\lambda_w - \lambda_b$	Fehlergrenze	Intensität
1	2614,74	2614,74	0,00	0,03	1
2	2222,10	2221,88	+0,22	0,10	—
3	2098,47	2097,76	+0,71	0,30	—
4	a. W.*)	2038,40	—	—	—

indem außerdem noch zwei Angaben von Translationsserien im Schumannschen Gebiet gefunden worden sind, nämlich:

XXII und XXIII.

Asymptote	53402,61	54744,87
$x = 1$	2528,60 (Int. 20)	2445,59 (Int. 2)
$x = 2$	2159,32	2098,47
$x = 3$	2042,40 (a. W.)*)	1987,30 (a. W.)

Die gefundenen Serien beim Antimon findet man auf beigegebenem Blatte angegeben und ebenso wie die vom Zinn gruppenweise auf gleicher Weise gezeichnet.

Die erste Gruppe von Translationsserien ist durch —·—, die zweite Gruppe durch —, während die zuletzt besprochene Gruppe durch —··— bezeichnet ist. Die Reihenfolge der —·— Gruppe ist: XI, X, XII; die der — Gruppe XIV, XIII, XV, XVI usf.; die der —··— Gruppe XX, XXI, XXII u. XXIII.

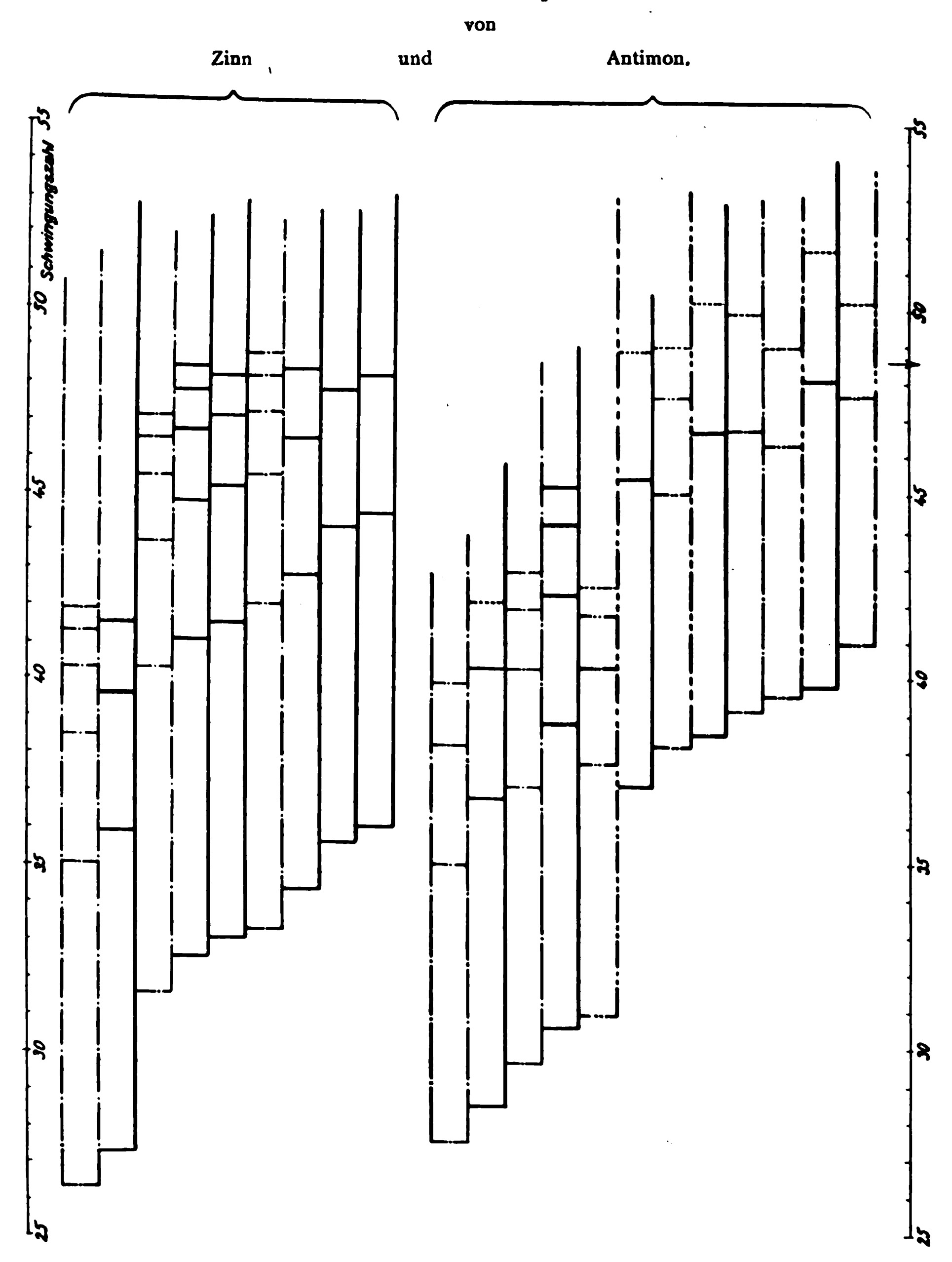
Aus dieser Untersuchung geht somit hervor, daß in den Spektren von Zinn und Antimon die Serien stark nach der Seite der kleinen Wellenlängen verschoben sind und sonach zum größten Teil im Schumannschen Gebiet liegen. Gleichzeitig geht daraus hervor, wie die Intensität der Linien derselben Serie sehr stark abnimmt, so daß also nur eine beschränkte Anzahl Linien wahrgenommen werden. Wenn auch die Anzahl Linien beschränkt ist, so beweist doch der Zusammenhang untereinander, der zwischen den verschiedenen Gliedern einer Translationsgruppe besteht, genügend die Existenz von Serien in derselben Form,[19]) wie wir sie bei andern Elementen antreffen. Treten dort die Serien zurzeit viel ausgesprochener in den Vordergrund, so bestehen doch auch da die Translationsserien, wie ich ausführlicher in meiner Dissertation[20]) gezeigt habe.

*) a. W. = außerhalb des Wahrnehmungsgebietes.

Reihen in den Spektren

von

Zinn und **Antimon.**



Wie wir die gefundenen Serien als Haupt- und Nebenserien usw. unterscheiden müssen, kann vorderhand noch nicht gesagt werden. Erst wenn eine genügende Anzahl magnetischer Zerlegungen im ultravioletten Spektrum dieser Metalle bekannt sein werden, kann mit dieser Untersuchung begonnen werden. Das wenige, was den Zeeman-Effekt betreffend von Sn und Sb bekannt ist, wurde durch Purvis[21]) gefunden. Wir wollen es hier zusammenfassen:

Purvis hat die magnetische Zerlegung der folgenden Linien in unseren Tabellen gemessen:

λ	$\frac{d\lambda}{\lambda^2}$	λ	$\frac{d\lambda}{\lambda^2}$
Zinn		Antimon	
	+2,12 *s*		+2,11 *s*
3032,90	0 *p*		+0,99 *p*
	−2,16 *s*	3637,94	0
			−0,99 *p*
	+1,22 *s*		−2,11 *s*
3801,16	0 *p*		
	−1,22 *s*		+1,76 *s*
		3232,61	0 *p*
	+1,30 *s*		−1,75 *s*
2850,72	0 *p*		
	−1,30 *s*		+1,20 *s*
		2770,04	0 *p*
	+2,12 *s*		−1,20 *s*
3175,12	0 *p*		
	−2,13 *s*		+1,17 *s*
		3267,60	0 *p*
	+2,00 *s*		−1,19 *s*
3009,24	0 *p*		
	−2,02 *s*		+1,60 *s*
		2598,16	0 *p*
			−1,60 *s*
			+1,59 *s*
		2528,60	0 *p*
			−1,59 *s*

In dieser Tabelle bedeutet *s* Schwingungen senkrecht zum Felde, *p* Schwingungen parallel zum Felde. Von den Linien der Tabelle gehören nur Sn 3801 und Sn 2851 zu derselben Reihe. Sie sind beide verschwommen; in Verbindung damit ist die Übereinstimmung in der magnetischen Zerlegung zufriedenstellend.

Sb 3638 liefert ein Quadruplet. Nach Purvis ist es identisch mit dem von Cu 3274 und Ag 3383, und somit von Na 5896. Aus der weiteren Untersuchung im magnetischen Feld wird hervor-

gehen müssen, ob dieses numerische Ergebnis eine tiefere Bedeutung hat.

Zum Schlusse will ich noch auf einige Schwierigkeiten hinweisen, die sich möglicherweise beim Studium der obenstehenden Reihen einstellen können. Man findet nämlich in einzelnen Fällen unter λ_w eine Zahl angegeben, die in zwei Reihen vorkommt. Die dazugehörigen Werte von λ_b differieren dann im allgemeinen etwas. Es ist nun die Frage:

„Gehören die beobachteten Linien zu zwei Serien, oder hat man es mit zwei Linien zu tun dicht beieinander, von denen die eine von der andern schwer zu unterscheiden ist?“

Vor Beantwortung dieser Frage, will ich noch darauf hinweisen, daß diese Erscheinung auch in den Spektren anderer Elemente auftritt. So finden wir im Spektrum von Aluminium[22]) λ 2204,73 eingereiht mit $n = 8$ bei der ersten Nebenserie und mit $n = 7$ bei der zweiten Nebenserie; in dem von Zink[23]) λ 2430,73 mit $n = 8$ bei der dritten Komponente der ersten Nebenserie und mit $n = 9$ bei der ersten Komponente derselben Serie. Im Spektrum von Calcium[24]) finden wir λ 3101,87 mit $n = 8$ bei der dritten Komponente der zweiten Nebenserie und mit $n = 9$ bei der ersten Nebenserie eingereiht. Diese einzelnen Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, daß die Erscheinung, die einige Male in den durch mich gefundenen Reihen auftritt, nicht allein dasteht.

Versuchen wir nun, die gestellte Frage an der Hand von Beispielen zu beantworten, die sich in unserem Falle darbieten.

Beginnen wir dazu mit dem Spektrum von Zinn.

Für λ_w 2483,50 finden wir in VII_4 $\lambda_b = 2412,53$ und in VIII_2 $\lambda_b = 2482,49$. Gehen wir der Beobachtung dieser Linie nach, so finden wir bei Kayser und Runge[25]) angegeben: „2 umgekehrt“ und bei Exner und Haschek[26]) „3 unscharf, umgekehrt“. Es ist nicht unmöglich, daß hier zwei besondere Linien angenommen werden müssen. Hierfür spricht auch noch der folgende Umstand: In VII findet man nacheinander die Intensitäten 30, 10, 3, 3. Daß man für $x = 4$ die Intensität nicht kleiner als 3 findet, läßt sich damit erklären, daß zwei Linien von geringerer Intensität diese erhöhte Intensität ergeben.

Für λ_w 2408,27, die in I_4 mit $\lambda_b = 2408,71$, in III_2 $\lambda_b = 2508,27$ angegeben ist, kann eine gleiche Erklärung gelten. Kayser und Runge[27]) finden „3 umgekehrt“, Exner und Haschek[28]) „1 unscharf“. Der Intensitätsverlauf in I ist: 5, 3, 1, 1. Vermutlich

stimmt somit $\lambda_b = 2408{,}71$ überein mit einer sehr schwachen Linie nahe λ 2408,27, die zu III gehört.

λ_w 2199,46, die in VIII_4 mit $\lambda_b = 2199{,}32$ und in IX_3 mit $\lambda_b = 2199{,}42$ angegeben ist, finden wir bei Kayser und Runge[29]) mit der Bemerkung „1 umgekehrt" und bei Exner und Haschek[30]) im Funkenspektrum (das Bogenspektrum von Zinn haben sie nur bis zu λ 2267 beobachtet): λ 2199,41 „1 unscharf" und λ 2199,68 „1 unscharf". Hier treten mithin deutlich die beiden Linien dicht nebeneinander auf.

λ_w 2091,7 kommt vor mit λ_b 2092,30 in II_5 und mit λ 2091,23 in V_3. Diese Linie wurde von Exner und Haschek nicht beobachtet.

Bei Kayser und Runge[31]) finden wir „3 umgekehrt (?)". Sie ziehen somit in Zweifel, ob sie es hier mit einer Umkehrung zu tun haben oder nicht. Somit ist die Vermutung gerechtfertigt, daß es sich hier um zwei besondere Linien handelt, was noch dadurch gestützt wird, wenn man den Intensitätsverlauf in II verfolgt nach den Beobachtungen von Kayser und Runge. Dieser ist nämlich, bei $x = 2$ angefangen: 5, 3, 1, 3, 3. Die erhöhte Intensität 3 für $x = 5$ findet wieder eine Erklärung in der Annahme von zwei Linien dicht beieinander. Auf dieselbe Weise kann die erhöhte Intensität der Linie 2063,8, die als $x = 6$ in derselben Reihe vorkommt, dadurch erklärt werden, daß wir in IV_4 finden $\lambda_b = 2064{,}12$, die dort auch mit $\lambda_w = 2063{,}8$ angegeben steht. Es ist eine Linie, die bei Kayser und Runge[32]) mit einer Fehlergrenze 0,50 angegeben ist, somit weniger sorgfältig beobachtet werden kann.

Nach dieser ausführlichen Besprechung des Zinnspektrums können wir das von Antimon mit einzelnen Fingerzeigen abfertigen.

λ 2719,00 finden wir in XIV_2 und XV_1. Die Intensität in XIV ist 3, 3, 1, also für $x = 2$ etwas zu hoch. Diese Linie kommt bei Kayser und Runge umgekehrt vor, doch bei Exner und Haschek[33]) nicht. Dies ist auch der Fall bei λ 2692,35, die in X_2 und XVI_1 vorkommt und mit λ 2652,70 bei XX_2 und XVII_1.

λ 2614,74 finden wir als XI_3 und XXI_1. Diese kommt bei beiden Forschern als einfache Linie vor. Bemerkenswert ist jedoch die Intensitätsdifferenz. Wo diese Linie bei Kayser und Runge[34]) eine der stärksten Linien ist (Intensität 5, während 6 die höchste ist, die vorkommt), ist sie bei Exner und Haschek[35]) eine der schwächsten (Intensität 1, höchste Intensität 30).

λ 2098,47 wurde von Exner und Haschek nicht beobachtet. Wir finden sie angeführt in XXI_3 und XXIII_2. In Verbindung mit λ_b, die ich für XXI_3 fand, nämlich 2097,76, will ich noch bemerken, daß dieser Wert zwischen den durch Kayser und Runge und dem von Hartley und Adeney gefundenen liegt, die dafür angeben: λ 2096,4.

Weiterhin will ich noch auf einen andern Umstand hinweisen. Wenn man einmal die Tabelle auf Seite 409 und die angegebene magnetische Zerlegung verfolgt, dann drängt sich von selbst die Frage auf:

„Warum kommen bei Zinn λ 3032,90 (III_1) und λ 3175,12 (VIII_1) in verschiedenen Reihen vor? Sie zeigen doch dieselbe Zerlegung?"

Dieselbe Frage läßt sich aufwerfen bei Antimon λ 2770,04 (XII_1) und λ 3267,60 (XIII_1) und auch für Antimon λ 2598,16 (XVIII_1) und λ 2528,60 (XXII_1).

Um diese Frage zu beantworten, habe ich jedesmal die zwei Linien als $10^8 \lambda^{-1}$ mit meinem Modell aufgezeichnet, ohne diesem eine Drehung zu geben und habe ferner die ungefähren Schwingungszahlen der andern Glieder der Reihe aufzufinden gesucht, die durch diese zwei Punkte ohne Rotation vollständig bestimmt ist. Ich bin dabei zu den folgenden Ergebnissen gelangt:

Betrachtet man Sn λ 3175,12 als $x = 3$ und Sn λ 3032,90 als $x = 4$, so kommt für $x = 1$ $10^8 \lambda^{-1} = \pm 28400$, was mit keiner beobachteten Linie übereinstimmt (dicht dabei gelegene Linien haben die Schwingungszahl 27353,20 und 30023,63).

Betrachtet man diese Linien als $x = 3$ und $x = 5$, so findet man für $x = 4$ $10^8 \lambda^{-1} = \pm 32450$, was mit keiner Linie übereinstimmt. $x = 2$ liefert $10^8 \lambda^{-1} = \pm 29500$, was dann vielleicht 30023,63 sein kann. Aber auch das ist nicht wahrscheinlich, denn die Linie, die damit übereinstimmt (λ 3330,75), liefert im magnetischen Feld ein Quadruplet[36])

$$\begin{array}{c} + 1{,}79\, s \\ + 1{,}22\, p \\ 0 \\ - 1{,}22\, p \\ - 1{,}79\, s \end{array}$$

und gehört somit ganz sicher nicht zu der eventuellen Serie. Auf

diese Weise habe ich nachgewiesen, daß die genannten Linien nicht mit andern zu einer Serie zu vereinigen sind.

Übereinstimmende Resultate habe ich erhalten mit den andern Linien, die dieselbe Zerlegung zeigten. Dadurch ist es sehr wahrscheinlich geworden, daß man die Regel: „Alle Glieder derselben Reihe zeigen in einem magnetischen Feld dieselbe Zerlegung" nicht umkehren darf, und ich meine, daß somit das Argument, daß ich Linien, die dieselbe Zerlegung zeigen, nicht in dieselbe Reihe eingeordnet habe, nicht als Einwand gegen die von mir gegebene Klassifikation von dem Zinn- und dem Antimonspektrum angeführt werden kann.

— —

Literatur und Anmerkungen.

1) Dissertation, Universität Amsterdam 1912.

2) Magnetische Atomfelder und Serienspektren. Ann. d. Phys. **25.** 660f. 1908.

3) Kon. Svensk Vetensk. Akad. Hand. **23.** 152. 1890.

4) Über die Spektren der Elemente. VII. Abh. Berl. Akad. 1894. Vgl. auch Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **II.** 573f.

5) l. c. S. 573.

6) Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. **II.** 232 u. 235.

7) l. c.

8) l. c.

9) Exner und Haschek, l. c.

10) Dissertation. Amsterdam 1912. Hfdst. **V.** 67f.

11) Exner und Haschek, l. c.

12) Exner und Haschek, l. c.

13) Exner und Haschek, l. c.

14) Exner und Haschek, l. c.

15) Exner und Haschek, l. c.

16) Exner und Haschek, l. c. **III.**

17) Exner und Haschek, l. c. S. 232.

18) Nur von Exner und Haschek beobachtet.

19) Die Äußerung Rydbergs (Rapports Paris 1900. T. **II.** 220), daß die Spektren von Sn, Sb und einigen anderen Elementen auf Grund anderer Gesetze gebaut wären, wird somit hinfällig.

20) Dissertation. Amsterdam 1912, p. 75f.

21) Purvis, Untersuchungen über die Zeeman-Phänomene. Phys. Zeitschr. 594. 1907 und die daselbst genannte Literatur.

22) Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **II.** 547.

23) l. c. S. 542.

24) l. c. S. 536.

25) Über die Spektren der Elemente. VII. Abh. Berl. Akad. 1894.
26) l. c. **II.**
27) l. c.
28) l. c. **II.**
29) l. c. **III.**
30) l. c.
31) l. c.
32) l. c.
33) l. c.
34) l. c.
35) l. c.
36) Purvis, Proc. Cambridge. Phil. Soc. **14.** 220. 1907.

(Eingegangen am 3. Juni 1912.)

Über einige mineralische Bestandteile einer staubigen Atmosphäre.

Von

W. N. Hartley.

(Aus Proc. of the Roy. Soc. 1911.
Übersetzt von Marie Burian.)

Während der verflossenen 12 Monate hatte ich Gelegenheit, die mineralischen Bestandteile einer gewöhnlichen staubigen Atmosphäre festzustellen. Mit Hilfe eines kleinen, transportablen Quarzspektrographen wurden verschiedene Serien von Funkenspektren mit abgestufter Belichtungsdauer von 1, 5, 10, 20, 40 und 60 Sekunden photographiert, und zwar alle auf dieselbe Platte. Als Elektroden wurden für die erste Serie Cadmium, Nickel, Eisen und Kupfer verwendet. Zur Elimination des Luftspektrums und der kurzen metallischen Linien war eine Selbstinduktionsrolle zwischengeschaltet.

Mehrere der nur mit Cadmiumelektroden erhaltenen Platten zeigen bei genauer Betrachtung ein höchst interessantes Aussehen. Obgleich das Spektrum klein ist, gibt das Instrument scharfe Definition von der roten Kaliumlinie ca. λ 7665·6 bis zu der Cadmiumlinie λ 2194·7.

Die panchromatischen Platten von Wratten & Wainwright geben bei Belichtungsdauer von einer Sekunde alle Hauptlinien von Cadmium, einschließlich λ 4800 und λ 2265 wieder; bei zehn

Sekunden wurden alle Strahlen von λ 6438 an erhalten. Das Sonnenspektrum ist bei jeder Expositionsdauer von einer bis einschließlich zehn Sekunden schwach sichtbar.

Die in den ersten drei Belichtungen sichtbaren deutlichen *H*- und *K*-Linien bieten ihren gewöhnlichen Anblick; bei dem dritten Spektrum aber, das 20 Sekunden exponiert wurde, hat die *K*-Linie genau in der Mitte eine außerordentlich schmale, scharfe, schwarze Linie, die bei den folgenden Expositionen immer länger und intensiver wird.

In der *H*-Linie ist die gleiche schwarze Linie bei 40 Sekunden dauernder Belichtung gerade zu unterscheiden; bei 60 Sekunden wird sie kräftiger. Andere Teile des Sonnenspektrums sind überlagert mit außerordentlich feinen dunklen Linien, welche nachweislich nicht dem Cadmiumspektrum zukamen, sondern die von fester, in der Atmosphäre suspendierter Materie herrührten, die durch den Funken verdampfte. Die dunklen Linien in *H* und *K* lassen sich ohne weiteres erklären aus der Anwesenheit von Calciumkarbonat in kleinsten, in der Luft suspendierten Staubpartikelchen. Ich habe hierauf bereits in früheren Publikationen aufmerksam gemacht.[1]) Es war in diesen Experimenten nachgewiesen worden, daß diese Linien nicht von Verunreinigungen des metallischen Cadmiums herrühren, da dieselben Elektroden bei längerer Expositionsdauer Spektren ohne irgendwelche Unreinigkeitslinien ergaben, falls die Funken in eine Wasserstoffatmosphäre übersprangen. Es wurde ferner gefunden, daß in freier Luft oder in einem ruhigen Raume am offenen Fenster die Hauptlinien des Cadmiums immer vorhanden waren.

Eine andere, brechbarere Linie als *G* wurde nach sorgfältiger Messung als diejenige des Calciums, λ 4226·9, erkannt; es ist die Restlinie des Elementes im Knallgasflammenspektrum. Genau auf der anderen Seite von *M* sind zwei andere Linien, zweifellos handelt es sich um die Calciumlinien λ 3737·2 und λ 3706·3.

Hartley und Adeney[2]) haben in ihren Wellenlängenbestimmungen gezeigt, daß die von Mascart gemessene Cadmiumlinie (Nr. 12) eine dreifache Linie ist. Die Komponenten sind durch die folgenden Buchstaben und Wellenlängen unterschieden: α 3261·2, β 3252·6 und γ 3250·5. Wird eine Selbstinduktionsrolle angewendet, so verschwindet die β-Linie. Bei Betrachtung von an drei aufeinanderfolgenden Tagen, mit einer zwischen 1—60 Sekunden schwankenden Expositionsdauer photographierten Platte ergab sich,

daß zwei Platten nur zwei Linien, α und γ, zeigten. Die dritte Platte wies bei einer Belichtung von einer Sekunde eine außerordentlich feine, sehr scharfe, schwarze Linie auf, die brechbarer war als die beiden anderen Linien, und welche bei sehr sorgfältigen Messungen als die letzte Kupferlinie, λ 3274, erkannt wurde. Bei fünfsekundiger Exposition zeigten diese und alle folgenden Spektren auf der Platte eine andere, weniger als die Cadmiumgruppe brechbare Linie, die als die vorletzte des Kupfers, λ 3247·7, nachgewiesen wurde.

Ein Vergleich der Spektralaufnahmen lehrte, daß bei der gleichen Exposition an jedem folgenden Tage die fünf Calcium- sowie die zwei Kupferlinien stärker wurden. Mit anderen Worten, die zunehmende Stärke der Linien bewies, daß die umgebende Luft staubiger geworden war. Dies war tatsächlich der Fall und wurde bedingt durch Trockenheit der Luft und die Hitze, die 6 oder 7 Tage im Mai andauerte.

Die Feststellung der Herkunft des Kupfers war mit einigen Schwierigkeiten verbunden, da die Menge desselben in der Stadtatmosphäre verhältnismäßig groß ist.

Es ist bekannt, daß Kupfer ein Bestandteil ist von der Kohlenasche, vom Flugstaub der Gaswerke und der chemischen Fabriken, vom Ruß und vom Nebel aus den Wolken bei Hagel, Schnee und Graupelregen.[3]) Diese Quellen enthalten jedenfalls auch andere Bestandteile, vor allem Blei, Nickel und Eisen.

Der ununterbrochene Verkehr von elektrischen Bahnen und Automobilen wirbelt Staub auf, welcher eine täglich zunehmende Trübung der Atmosphäre verursacht, und daher das Anwachsen der Zahl und Intensität von Calciumlinien im Spektrum.

Während ich diese Beobachtungen machte, wurde das Vorherrschen von Kupfer im Staube bestätigt durch das wiederholte Aufblitzen des Oberleitungskabels, welches in der Mitte einer breiten Straße (St. Stephen's Green) in einer Entfernung von 54 Fuß vom Fenster meines Privatzimmers gelegen ist. Die Kondensation des Kupferdampfes nach jeder Entladung muß einen Staub von enormer Dichtigkeit erzeugen, so wie er durch mechanische Wirkungen, wie Abschürfen oder Abkratzen des massiven Metalles, nicht entstehen kann.

Die auf ihre Nachbarschaft und Koinzidenz mit den Sonnenlinien identifizierten Linien sind die folgenden. Die Wellenlängen des Calciums wurden aus den Funkenlinientabellen von Eder und Valenta angenommen.

		λ	λ	
Nahe	*G*	4308	4226·9	Calcium.
	H } *K* }	Koinzident	3968·6 } 3933·3 }	Calcium.
Nahe	*M*	3727	3737·2 } 3706·2 }	Calcium.
Nahe	*Q*	3284·7	3274·0 } 3247·7 }	Kupfer.

Von sieben in den Monaten April und Mai photographierten Platten wurden zwei sehr sorgfältig mit dem Mikrometer gemessen. 22 Linien wurden bestimmt als übereinstimmend erkannt mit jenen von Elementen, die bekanntermaßen im atmosphärischen Staub enthalten sind. Die Linien sind in der Hauptsache die Restlinien der betreffenden Elemente. Die folgende Tabelle ist eine Zusammenstellung der gefundenen und der angenommenen Wellenlängen.

Gefundene Wellenlängen	Angenommene Wellenlängen	Herkunft der Linien
4227·5	4226·9	Calcium[4])
4058·5	4057·8	Blei[4])
3965·5	3968·6 }	Calcium[4])
3932·5	3933·8 }	
3878·0	3876·2 }	Kohle[4])
3870·0	3871·2 }	
3733·0 Sehr schwach	3735·0	Eisen[4])
3683·5	3683·1 }	Blei[4])
3643 Sehr schwach	3639·7 }	
3495	3496 }	Mangan
3484·5	3483 }	
3416	3415	Nickel[4])
3274·8	3274·0 }	Kupfer[4])
3247·9	3247·7 }	
2802·1	2802·4 }	Magnesium[4])
2794·5	2794·5 }	
2614·5	2614·8	Blei
2594·0	2594·0 }	Mangan[4])
2575·0	2576·2 }	
2480·0	2478·7[5])	Kohle[4])

Sechs Monate später wurden Spektren mit Stücken der gleichen Cadmiumelektroden photographiert, und zwar in einem so weit als möglich von der Straßenfront entfernten, in einem Garten eingeschlossenen Teile des Institutes, und 100 Yards entfernt von jeder Straße.

Es hatte häufig geregnet, wodurch viel Staub aus der Luft ausgewaschen worden war.

Trotzdem ergab die Wellenlängenmessung von zwei schwachen, fremden Linien ihre Identität mit Kupfer, und die fünf Calciumlinien waren sehr deutlich.

Andere Spektren wurden mit Cadmiumelektroden in Wasserstoff mit Expositionsdauer von 1, 2, 3 und 4 Minuten photographiert; dann wurde Cadmium in Luft 1 Minute exponiert. Das in der Wasserstoffatmosphäre und bei vierminütiger Exposition aufgenommene Spektrum war in jeder Hinsicht von der gleichen Intensität, wie jenes in freier Luft bei einer Minute Belichtung photographierte, ausgenommen jenseits 2418·5, wo die kontinuierlichen Strahlen zwischen den Linien zu verschwinden beginnen. Die in Wasserstoff aufgenommenen Spektren zeigten keine Spur von Kupfer- oder Calciumlinien, und mehrere andere schwache Linien fehlten ganz, die zweifellos Vertreter der anderen Bestandteile des atmosphärischen Staubes sind. Es ist also sicher bewiesen, daß Kupfer und Calcium Bestandteile des in der Stadtatmosphäre enthaltenen Staubes sind.

Bestimmungen der für das Auftreten dieser Spektren in der beschriebenen Art und bei so kurzer Exposition erforderlichen Gewichtsmenge des Materials sind ausgeführt worden. Aus dem Gewichtsverluste der Trockenelektroden beim Durchgange des Funkens während aufeinanderfolgender Intervalle von 10 Minuten, wurde das Gewicht des in einer Minute oder einer Sekunde verflüchtigten metallischen Calciums berechnet. Die Zahl der Funkenentladungen pro Sekunde wurde auf das Genaueste bestimmt, und ebenso die Zahl der Entladungen, die notwendig sind, um die Calciumlinien zu erhalten, wie sie die Photographie des atmosphärischen Staubes bei einer Belichtung von 60 Sekunden gibt. Beim Kupfer wurde gleichfalls bestimmt, wie groß die Zahl der erforderlichen Entladungen sein muß zur Gewinnung der Restlinie und der beiden Linien, die in Platten gemessen wurden, die dem atmosphärischen Staubspektrum 1 und 5 Sekunden ausgesetzt gewesen waren; das Gewicht des bei jeder Funkenentladung verflüchtigten Kupfers wurde sorgfältigst festgestellt. Es wurde gefunden, daß, um die ersten fünf Hauptlinien im Calciumspektrum zu erhalten, zwischen den Elektroden eine Menge von 0,0001 bis 0,00014 mg in 60 Sekunden übergehen mußte, oder, als Calciumkarbonat berechnet, von 0,00025 bis 0,00035 mg. Ähnlich schwankte die Menge des in einer Sekunde zwischen den Elek-

troden übergehenden Kupfers zwischen 0,0005 und 0,0007 mg, oder in 5 Sekunden zwischen 0,001 bis 0,0014 mg. Diese Mengen liefern das photographierte Spektrum, und es scheint also, daß das Verhältnis von Kupfer zu Calcium im Staub sich wie 1 zu 10 verhält.

Die Reaktionen von Kupfer und Calcium im Funken sind empfindlicher als die Natriumprobe mit der gelben Flamme und sogar als die Aufnahme der Restlinien des Natriums in der Sauerstoffflamme und im Funken. Metallisches Natrium gibt beim Photographieren mit einem Funken keine Linien, bei fünf Funken sind die beiden Linien λ 3301·1 und 3302·5 stärker als die gelbe (λ 5893·2). Diese Linien erscheinen auf keiner der Cadmiumplatten.

Die Reaktionen von Blei, Mangan und Magnesium im Funken sind viel stärker empfindlich als jene von Natrium, Calcium oder Kupfer. Z. B. verflüchtigen sich 0,00003 mg Mangan bei einer Funkenentladung und geben ein Spektrum mit den folgenden äußersten Gruppen von Linien: 2949·3, 2939·4 und 2933·1.

Da es keine staubfreie Atmosphäre gibt und die der Städte ganz besonders staubig ist, so müssen diese mineralischen Bestandteile als mögliche Reagenzien in Betracht gezogen werden in Fällen, wo es evident ist, daß die kleinsten Quantitäten basischer Substanzen chemische Reaktionen und isodynamische Veränderungen hervorrufen können, wie man sie im allgemeinen als spontan angenommen hat; und in jedem Falle da, wo die Möglichkeit vorliegt, daß Lösungen beim Kontakt mit Luft beeinflußt werden können.

Anmerkungen.

1) Hartley, Phil. Trans., **I.** 49—62 u. Part. **II.** 325—342. 1884. Ferner: British Association Report Aberdeen 1885, u. Journ. Soc. Arts. 396—415. 1886.

2) Phil. Trans. Part. **I.** 1884.

3) Hartley und Ramage, Roy. Soc. Proc. **68.** 97. 1901.

4) Restlinien.

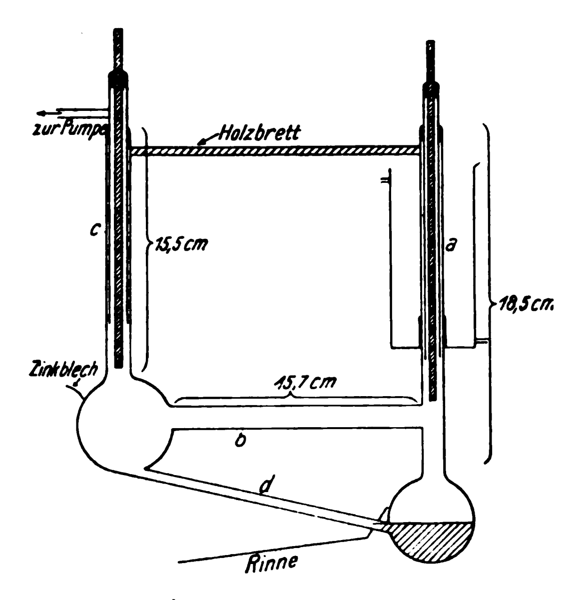
5) A. de Gramont, Comptes Rendus **146.** 1260. 1908. Diese Linie erscheint deutlich bei einer Belichtung von 60 Sekunden, aber als kurze Linie. Von den zwei anderen Linien korrespondiert die eine mit λ 3876·5 (Liveing und Dewar), die andere mit 3871·5 (Kayser und Runge), und 3872 (Eder und Valenta), der zweiten Kante der Cyanbande Nr. 3. (Siehe Proc. Roy. Soc. **60.** 216. 1896. Die erste Kante 3883·8 ist durch eine Stickstoffbande verdunkelt.

Berichtigung.

Über das Bandenspektrum des Quecksilbers.

Von

Ernst Liese.



Diese Figur gehört auf Seite 351, Heft 11 dieses Bandes.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

XI. Band. Ausgegeben im Februar 1913. Heft 12.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.



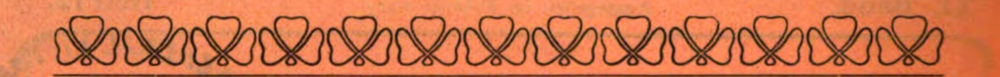
1913

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.— nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.

Inseraten-Annahme durch Max Gelsdorf, Eberswalde.



Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Marienhöhe,** Naunhoferstraße 22.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Mit einer Beilage aus dem Verlag von **Alfred Hölder in Wien.**

Metzger & Wittig, Leipzig.

